

**E.Ə. MƏSİMOV**

**MADDƏNİN  
QURULUŞU**

*Ali məktəb tələbələri üçün  
dərs vəsaiti*

**BAKI-2011**

Elmi redaktor: - AMEA-nın həqiqi üzvi, əməkdar elm xadimi,  
BDU-nun «Bərk cisimlər fizikası» kafedrasının müdiri,  
professor **B.M.Əsgərov**

Rəyçilər: - akademik, AMEA Fizika İnstitutunun direktoru  
**Ç.A.Qacar**

539  
+ M54

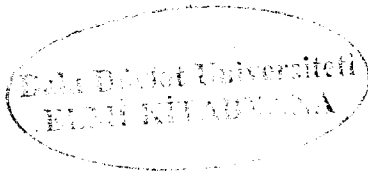
- əməkdar elm xadimi, AMEA-nın müxbir üzvü,  
BDU-nun «Fizika Problemləri» Elmi-Tədqiqat  
İnstitutunun direktoru, professor **S.A.Hacıyev**

- BDU-nun «Molekulyar fizika və optika»  
kafedrasının professoru, «Fizika Problemləri»  
Elmi-tədqiqat İnstitutunun «Nəzəri fizika»  
şöbəsinin müdiri **N.M.Qocayev**

245355

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin Elmi-Metodiki Şurasının  
"Fizika" bölməsinin qərarı ilə ali məktəblər üçün dərs vəsaiti kimi tövsiyə  
edilmişdir (təkrar nəşr).

"Maddə quruluşu" kitabı fizika, kimya, biologiya fakültələrinin  
tələbələri, magistrləri və elmi-tədqiqat işləri aparan əməkdaşlar (aspirantlar,  
dissertantlar və s.) üçün nəzərdə tutulmuşdur.



© "Təfəkkür" k.m. Bakı, 1997

© E.Ə. Məsimov «Maddənin quruluşu»,  
Bakı, 2011, 408 səh.

## Ön söz

Maddənin quruluşu dedikdə atom və molekulların quruluşu, kimyəvi rabitənin müxtəlif növləri və onların təbiəti, maddənin müxtəlif aqreqat halları, bir sözlə, bizi əhatə edən maddi aləmin quruluşu başa düşülür.

Təqdim olunan vəsaitdə məsələnin dərin riyazi həllinə varmadan atomların, molekulların, maddənin aqreqat hallarının quruluşu və xassələri, kimyəvi rabitənin növləri və yaranma səbəbləri, maddənin quruluşunu öyrənmək üçün istifadə olunan bir çox müasir tədqiqat üsulları ətraflı şərhləndirilmişdir. Bu vəsaitin əsasını E.Ə.Məsimovun, İ.M.Hüseynovun və T.M.Mürsəlovun "Maddənin quruluşu" kitabı, müəllifin uzun müddət fizika və kimya fakültələrində "Maddənin quruluşu", "Atom fizikası", "Fiziki və fiziki-kimyəvi tədqiqat metodlarının əsasları" fənləri üzrə oxuduqları mühazirələr təşkil edir. Bundan başqa, mövcud olan ədəbiyyatdan geniş istifadə edilmişdir. Kitabın XIX fəslində prof. S.Əbdülvahabova, X, XI, XII fəsiləri isə mərhum prof.T.Mürsəlov tərəfindən yazılmışdır. Vəsaitdən universitetlərin təbiət və texniki fakültələrinin tələbələri (bakalavrları), magistrantları, elmi-tədqiqat işləri ilə məşğul olan (aspirantlar, dissertantlar və s.) əməkdaşları istifadə edə bilər. Öz qeydlərini göndərən hər bir oxucuya müəllif əvvəlcədən dərin minnətdarlığını bildirir.

Müəllif kitabın elmi redaktoru akademik B.Əsgərova, AMEA-nın müxbir üzvü S.Hacıyevə, prof. N.Qocayevə, "Maddə quruluşu" kafedrasının və "Bioloji sistemlər fizikası" şöbəsinin əməkdaşları dos.T.Bağirova, f.r.e.n A.İmaməliyevə, f.r.e.n. H.Abbasova, F.Paşayevə təşəkkürünü bildirir. Müəllif kitabın hazırlanmasında çox kömək etmiş xüsusi təşəkkürünü G.Turabovaya və S.İmaməliyevaya bildirir.

# I HİSSƏ

## ATOMUN QURULUŞU

### I FƏSİL. Atom haqqında ümumi məlumat

#### §1.1 Atom. Kimyəvi element

Təbiət elmləri obyektiv reallıq olan materiyayı və onun müxtəlif dəyişmələrini öyrənir. Müasir təsəvvürlərə görə materiya iki formada-maddə və sahə formasında mövcuddur. Materiyanın hər iki forması bir-biri ilə sıx sürətdə əlaqədardır.

Materiya sükunət kütləsinə malik olan hissəciklər şəklində təzahür edirsə, maddə adlanır. Materiyanın maddə şəklində təzahürünə misal olaraq elementar zərrəcikləri (protonlar, neytronlar və s.), atom nüvələrini, atomları, molekulları, kristalları, amorf cisimləri, mayələri, qazları, plazmanı, polimer molekullarını (makromolekulları), canlı orqanizmlərin hüceyrələrini, bizi əhatə edən makroskopik cisimləri və s. göstərmək olar.

Materiyanın enerji formasında təzahürü isə sahə adlanır. Sahə kütləyə malikdirsə də, kütlə ilə xarakterizə olunmur. Materiyanın sahə şəklində təzahürünə misal olaraq ümumdünya cazibə (qravitasiya), elektromaqnit və nüvə qüvvələri sahələrini göstərmək olar.

Məlumdur ki, materiya diskretdir. Belə ki, hər bir cisim və hər bir sahə uyğun olaraq mikrozərrəcik və mikrosahə adlanan elementar cisimlərdən və elementar sahələrdən təşkil olunmuşdur. Bütün müxtəlif makroobyektlər müəyyən məhdud sayda belə mikroobyektlərin mümkün olan müxtəlif birləşmələrindən yaranır.

Müasir dövrdə maddənin sonuncu bölünmə həddi elementar zərrəciklərdir- elektronlar, protonlar, neytronlar və s. Güclü sürətləndiricilərin meydana çıxması və kosmik şüaların tərkibinin ciddi tədqiq olunması sayəsində 200-dən çox elementar zərrəcik aşkar edilmişdir. İndi həmin zərrəciklərin özlərinin mürəkkəb quruluşa malik olması məsələsinə baxılır. Bununla əlaqədar olaraq «elementar zərrəciklər» əvəzinə «fundamental zərrəciklər» anlayışından istifadə etmək daha düzgün olardı. Atom dedikdə elementar zərrəciklərdən təşkil olunmuş ən sadə elektroneytral sistem başa düşülür. Molekullar daha mürəkkəb elektroneytral sistem olub bir neçə (bəzən on və yüzlərlə) atomdan ibarətdir. Kimyada adətən maddəni təşkil edən atomlardan, yəni kimyəvi elementlərin atomlarından bəhs olunur. Atom, kimyəvi elementin kimyəvi xassələrini daşıyan ən kiçik hissəcikdir. Atom, proton və neytronlardan təşkil olunmuş müsbət yüklü nüvədən və nüvənin ətrafında hərəkət edən elektronlardan ibarətdir.

Qeyd edək ki, pozitron və elektrondan, proton və mezondan və s. ibarət olan atomlar da mövcuddur. Belə atomların yaşama müddəti çox kiçik olub saniyənin milyonda birindən azdır.

Əksər hallarda atomlar dayanıqlıdır və istənilən qədər uzun müddət mövcud ola bilirlər. Lakin çoxlu sayda radioaktiv atomlar da vardır ki, nüvədə



baş verən bəzi dəyişikliklər nəticəsində bir müddətdən sonra başqa atomlara çevrilirlər.

Neytral atomlarda elektronların sayı nüvənin müsbət yükünü təyin edən protonların sayına bərabərdir. Bu say həm də atomun Mendeleev cədvəlində  $Z$  sıra nömrəsini təyin edir. Atomdan bir və ya bir neçə elektronu qopardıqda müsbət ion, atoma elektron birləşəndə isə mənfi ion alınır. Atomda elektronların sayı, və deməli, nüvənin müsbət yükü kimyəvi reaksiyalarda atomların özlərini necə aparmasını müəyyən edir.

Atom üçün mühüm xarakteristikalardan biri də kütlə ədədidir. Atomun nüvəsindəki protonların  $Z$  sayı ilə neytronların  $N$  sayının cəminə  $A$  kütlə ədədi deyilir.

$$A = Z + N \quad (1.1)$$

Sıra nömrəsi eyni, kütlə ədədi müxtəlif olan atomlar izotop adlanır. Deməli, izotoplar bir-birindən atomun nüvəsindəki neytronların sayı ilə fərqlənirlər. İzotoplar kimyəvi xassələrinə görə bir-birindən fərqlənmirlər.

Nüvəsinin yükü eyni olan atomlar çoxluğuna isə kimyəvi element deyilir. Kimyəvi elementin işarəsində sol tərəfdə yuxarı indeks kimi kütlə ədədi, aşağı indeks kimi isə nüvənin yükü, yəni kimyəvi elementin Mendeleev cədvəlindəki sıra nömrəsi göstərilir:  ${}^A_Z X$ . Məsələn, kalsiumun izotopları aşağıdakı kimi işarə olunur:  ${}^{40}_{20}Ca$ ,  ${}^{42}_{20}Ca$ ,  ${}^{43}_{20}Ca$

Nüvə reaksiyaları nəticəsində kimyəvi elementlərin çevrilməsi baş verir. Nüvələrin elementar zərrəciklərlə və bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı dəyişməsi nüvə reaksiyaları adlanır. Kimyəvi elementlərin çevrilməsi məsələsinin öyrənilməsində ilk addım 1896-cı ildə A.Bekkerel tərəfindən uranın radioaktivliyinin kəşfi olmuşdur. Sonralar E.Rezerford və F.Soddi (1903) müəyyən etdilər ki, radioaktivlik nüvələrin parçalanmasının nəticəsidir. Beləliklə, məlum oldu ki, kimyəvi elementlər daimi və dəyişməz deyildirlər və bir-birinə çevrilə bilərlər. Bu isə kimyəvi elementlərin süni çevrilməsinin mümkünlüyü haqqında elmi təsəvvürlərin başlanğıcını qoydu. Atomların nüvələrinin çevrilməsi qanunauyğunluqlarını nüvə kimyası adlanan elm sahəsi öyrənir.

## §1.2 Atomların kütləsi və ölçüləri

Çoxlu sayda təcrübi faktlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, maddələr kiçik hissəciklərdən, yəni atomlardan və molekullardan təşkil olunmuşdur. Molekul bir neçə atomdan ibarətdir. Atom və molekulların ölçüləri çox kiçik olduğu üçün biz onları bilavasitə görə bilmirik. Lakin müasir dövrdə ion proyektoru və ya ion mikroskopu adlanan cihaz vasitəsilə ayrı-ayrı atomların xəyallarını almaq və ölçülərini qiymətləndirmək mümkün olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, atom və molekulların ölçüləri  $10^{-8}$  sm, kütləsi isə  $10^{-26}$  kq tərtibindədir. Məsələn, su molekulunun xətti ölçüsü təqribən  $3 \cdot 10^{-8}$  sm-dir. Ona görə də hər bir makrocisimdə külli sayda molekul vardır. Məsələn, 1 q suda olan mole-

kulların sayını tapaq. 1 q suyun həcmi  $1 \text{ sm}^3$ -dir. Su molekulunun ölçüsü (diametri) isə təqribən  $3 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$  olduğundan, onun həcmi  $(3 \cdot 10^{-8} \text{ sm})^3$  olar. Onda 1 q sudakı molekulaların sayı

$$N = \frac{1 \text{ sm}^3}{(3 \cdot 10^{-8} \text{ sm})^3} = 3,7 \cdot 10^{22}$$

olar.

Atom və molekulaların kütləsi də çox kiçikdir. Məsələn, gördüyümüz kimi, 1 q suda  $3,7 \cdot 10^{22}$  molekul vardır. Onda 1 dənə su molekulunun kütləsi

$$(m_0)_{H_2O} = \frac{1q}{3,7 \cdot 10^{22}} = 3 \cdot 10^{-23} q = 3 \cdot 10^{-26} \text{ kq}$$

olar.

Atom və molekulaların kütləsi çox kiçik olduğundan hesablamalarda onların kütləsinin ədədi qiymətindən deyil, nisbi qiymətindən istifadə etmək əlverişli olur. Beynəlxalq razılaşmaya görə bütün atom və molekulaların kütləsi karbon atomunun kütləsinin  $\frac{1}{12}$  hissəsi ilə müqayisə olunur.

Verilmiş maddənin bir dənə molekulunun (atomunun)  $m_0$  kütləsinin bir dənə karbon atomunun  $(m_0)_C$  kütləsinin  $\frac{1}{12}$  - nə olan nisbətində bu maddənin nisbi molekul (və ya atom) kütləsi  $M_n$  deyilir:

$$M_n = \frac{m_0}{\frac{1}{12}(m_0)_C} \quad (1.2)$$

$M_n$  nisbi kütləsi adsız kəmiyyətdir. Tərifdən göründüyü kimi, maddənin nisbi molekul (və ya atom) kütləsi onun bir dənə molekulunun (atomunun) kütləsinin karbon atomunun kütləsinin  $\frac{1}{12}$  -dən neçə dəfə fərqləndiyini göstərir.

İstənilən makroskopik cisimdə atom və molekulaların sayı çox olduğundan onların nisbi sayını göstərmək daha əlverişlidir. Bu məqsədlə verilmiş cisimdə olan atom və molekulaların sayını 0,012 kq karbondakı atomların sayı ilə müqayisə etmək qəbul olunmuşdur. Verilmiş cisimdəki atom və molekulaların nisbi sayını maddə miqdarı adlanan fiziki kəmiyyətlə xarakterizə edirlər. Çünki cisimdə atom və molekulaların sayı çox olduqda, həmin cisimdəki maddə miqdarı da çox olur.

Verilmiş cisimdəki molekulaların  $N$  sayının 0,012 kq karbondakı atomların  $N_A$  sayına olan nisbətində maddə miqdarı  $\nu$  deyilir:

$$\nu = \frac{N}{N_A} \quad (1.3)$$

BS vahidlər sistemində maddə miqdarının vahidi 1 mol adlanır.

0,012 kq karbondakı atomların sayı qədər molekul daxil olan maddə miqdarına 1 mol deyilir.

1 mol maddədə olan atom və ya molekulaların  $N_A$  sayına, XIX əsrdə yaşamış italyan alimi Avoqadronun şərəfinə, Avoqadro ədədi deyilir. Molun tərifindən

görünür ki, bütün maddələr üçün Avogadro ədədi eyni olub 1 mol karbondakı, yəni 0,012 kq karbondakı atomların sayına bərabərdir. Ona görə də karbon atomunun kütləsini bilərək, Avogadro ədədini tapa bilirik. Müəyyən edilmişdir ki,  $(m_0)_C = 1,995 \cdot 10^{-26}$  kq-dır. Onda

$$N_A = \frac{0,012 \frac{kq}{mol}}{(m_0)_C kq} = \frac{0,012}{1,995 \cdot 10^{-26}} \cdot \frac{1}{mol} = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1} \quad (1.4)$$

alırıq. Burada  $mol^{-1}$  göstərir ki, istənilən maddənin 1 molunda  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  dənə atom və ya molekul vardır. Avogadro ədədinin qiyməti müxtəlif, bir-birindən tamamilə asılı olmayan çox sayda metodlarla tapıla bilər (60-dan çox metod mövcuddur). Bu metodlardan ən dəqiqdən olan ikisini nəzərdən keçirək:

1) Məlumdur ki, bəzi radioaktiv elementlər  $\alpha$ -hissəciklər – ikiqat ionlaşmış helium atomları şüalandırırlar. Maddə ilə qarşılıqlı təsir zamanı onlar özlərinə 2 elektron birləşdirərək helium atomuna çevrilirlər. Məlum miqdarda radioaktiv maddənin şüalandırdığı  $\alpha$ -hissəciklərinin sayını (sintilyasiyaya görə) və hər bir  $\alpha$ -hissəciyin bir helium atomuna çevrildiyini nəzərə alaraq əmələ gələn helium atomlarının tutduğu həcmi bilməklə 1 mol həcmdə (normal şəraitdə 22,4 l-ə bərabərdir) olan hissəciklərin, yəni Avogadro ədədinin qiymətini tapırıq.

2) Avogadro ədədini fundamental hissəcik olan elektronun yükünü təyin etməklə də hesablamaq olar. (Elektronun yükünün dəqiq təyin edilməsi üsulunu 1914-cü ildə Milliken həyata keçirmişdir). Doğrudan da, Faradeyin elektroliz qanununa görə 1q ekvivalent (maddənin 1 molunun qramlarla miqdarı) kütləli maddə ayrılması üçün məhlulların  $F=96500$  Kulon miqdarında yük keçməlidir. Xüsusi halda, HCl turşusunun sulu məhlulundan elektrodlarda 1,0082 hidrogen və 35,453q xlor ayrılması üçün  $F$  qədər yük keçməlidir. Xlorid turşusunun məhlulunun elektrozi zamanı hər biri elektronun yükü qədər yük daşıyan  $H^+$  və  $Cl^-$  ionlar axın ayrılması baş verdiyindən Faradey ədədini elektronun yükünə bölsək 35,453 q xlor da və ya 1,008q hidrogendə nə qədər atom olduğunu tapırıq. Bu isə Avogadro ədədidir:  $N_A = F/e = 6,023 \cdot 10^{23}$ .

Qeyd etmək vacibdir ki, Avogadro ədədinin belə böyük qiymət alması iki mühüm nəticəyə gətirir:

1. Maddənin götürülmüş ən kiçik miqdarında belə külli miqdarda atomlar və ya molekullar olduğundan o bizə bütöv mühit kimi görünür.

2. İstənilən ən təmiz sayılan maddə özündə digər elementlərin atomlarını saxlayır və aşqarın ən kiçik konsentrasiyalarında belə ( $10^{-8}$ – $10^{-10}$  %) on milyardlarla aşqar molekulu olur.

Çox vaxt (1.2) düsturu ilə təyin olunan  $M_n$  nisbi molekul kütləsindən başqa molyar kütlə  $M$  anlayışından da geniş istifadə edilir.

Maddənin 1 molunun kütləsinə həmin maddənin molyar kütləsi deyilir. Bu tərifdən görünür ki, maddənin molyar kütləsi onun bir dənə molekulunun mo kütləsinin  $N_A$  Avogadro ədədinə hasilinə bərabərdir:

$$M = m_0 N_A \quad (1.5)$$

$M$  molyar kütləni  $M_n$  nisbi molekül kütləsi ilə ifadə etmək olar. Bu məqsədlə (1.2) düsturundan  $m_0 = M_n \frac{1}{12} (m_0)_C$  olduğunu və həm də (1.4)-ü (1.5)-də nəzərə alsaq:

$$M = M_n \cdot \frac{1}{12} (m_0)_C \cdot \frac{0,012 \frac{kq}{mol}}{(m_0)_C} = 10^{-3} M_n \frac{kq}{mol} \quad (1.6)$$

Məsələn,  $CO_2$  karbon qazının nisbi molekül kütləsi  $M_n = 44$  olduğundan (1.6) düsturuna əsasən tapırıq ki, onun molyar kütləsi  $0,044 \frac{kq}{mol}$  olar.

İstənilən  $v$  maddə miqdarının  $m$  kütləsi (1.3) düsturunu nəzərə almaqla,

$$m = m_0 \cdot N = m_0 v \cdot N_A = v \cdot M \quad (1.7)$$

düsturu ilə hesablanır.

Məsələn, 3 mol  $CO_2$  karbon qazının kütləsi  $m = 3 \text{ mol} \cdot 0,044 \frac{kq}{mol} = 0,132 \text{ kq}$

olur.

Maddənin  $M$  molyar kütləsini,  $\rho$  sıxlığını və  $N_A$  Avoqadro ədədini bilərək atom və molekulların ölçülərini qiymətləndirmək olar. Atom və ya molekulu həcmi  $V$  olan kubun daxilinə çəkilmiş kürə kimi təsəvvür edək. Bərk cisimlərdə atomlar və ya molekullar bir – birinə çox yaxın yerləşdiyindən belə yaxınlaşma o qədər də kobud deyildir. Onda atomun və ya molekulun diametrini bir dənə atoma və ya molekula düşən  $V$  həcmindən kub kök almaqla tapmaq olar. İmolu həcmi

$$V_\mu = \frac{M}{\rho} \quad (1.8)$$

olduğundan, bir dənə atoma və ya molekula düşən həcm

$$V = \frac{V_\mu}{N_A} = \frac{M}{\rho \cdot N_A} \quad (1.9)$$

olur. Onda bir atomun və ya molekulun diametri

$$d = V = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho \cdot N_A}} \quad (1.10)$$

ifadəsi ilə təyin edilə bilər. Məsələn, mis üçün  $M = 63,55 \cdot 10^{-3} \text{ kq/mol}$ ,  $\rho = 8,93 \cdot 10^3 \text{ kq/lm}^3$  olduğundan mis atomunun diametri üçün  $d_{Cu} = 2,28 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,28 \text{ \AA}$  olduğunu tapırıq. Su üçün  $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kq/mol}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kq/m}^3$  olduğundan su molekulinin diametri üçün  $d_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3 \text{ \AA}$  qiymətini alır.

## II FƏSİL. Atom haqqında təsəvvürlərin inkişafı

### § 2.1 Atomun quruluşunun mürəkkəbliyini sübut edən hadisələr

Hələ eramızdan əvvəl V əsrdə yaşayan yunan alimi Demokrit təbiətdəki bütün maddələrin xırda və bölünməz hissəciklərdən-atomlardan ibarət olması haqqında fikir söyləmişdi. «Atom» yunanca bölünməz deməkdir.

Atomun bölünməz olması fikri elmdə XIX əsrin axırına qədər davam etmişdir. Lakin XIX əsrin axırlarında və XX əsrin əvvəllərində elektromaqnit hadisələrinin öyrənilməsi, elektronun kəşfi, fotoeffekt və təbii radioaktivlik hadisələrinin müşahidə olunması göstərdi ki, atomlar mürəkkəb quruluşa malikdir. Müəyyən edildi ki, atomlar mənfi və müsbət yüklü daha kiçik hissəciklərdən təşkil olunmuşdur. Mənfi və müsbət yüklərin miqdarı bir-birinə bərabər olduğu üçün atom elektroneytraldır.

Atomun quruluşunun öyrənilməsində XIX əsrin sonunda fransız alimi Bekkerel tərəfindən təbii radioaktivlik hadisəsinin kəşfi böyük rol oynamışdır. Bekkerel uran duzlarının lüminessensiyasını öyrənərkən müəyyən etdi ki, uran duzunu günəş şüaları ilə işıqlandırdıqdan sonra qara kağıza bükülmüş fotolövə üzərinə qoysaq, fotolövə qaralar. Bekkerel belə hesab edirdi ki, bu qaralmaya səbəb uran duzunun buraxdığı lüminessensiya şüalarının təsiridir.

Lakin bir dəfə Bekkerel uran duzunu Günəş şüaları ilə şüalandırmadan qaranlıq qutunun içərisindəki fotolövə üzərinə qoymuşdu. Bir neçə gün keçdikdən sonra fotolövəni hər ehtimalla qarşı aydınlaşdırarkən Bekkerel onun üzərində uran duzu parçasının xəyalını müşahidə etdi. Bu fakta əsasən o, belə nəticəyə gəldi ki, uran duzları spontan olaraq xüsusi növ şüalar buraxır.

Uranın müxtəlif duzlarını sınaqdan çıxardıqdan sonra Bekkerel müəyyən etdi ki, şüalanmanın intensivliyi yalnız götürülmüş maddədəki uranın miqdarı ilə təyin olunur. Deməli, şüanı buraxan yalnız uran atomlarıdır. Məhz buna görə də Bekkerel həmin şüaları «uran» şüaları adlandırdı.

Müəyyən edildi ki, «uran» şüaları müxtəlif maddələrdən, o cümlədən nazik metal lövhədən keçmək qabiliyyətinə malikdir; qaz içərisindən keçərkən onu ionlaşdırır; həmin şüalar bəzi maddələrdə (məsələn, kükürtlü sinkdə) lüminessensiya yaradır.

Sonralar fransız fizikləri ər-arvad Pyer Kuri və Mariya Kuri göstərdilər ki, sıra nömrəsi  $Z > 83$  olan bütün elementlər özbaşına şüalanır. Bu hadisəni onlar radioaktivlik, şüaları radioaktiv şüalar, belə şüaları buraxan elementləri isə radioaktiv elementlər adlandırdılar.

Təcrübələr yolu ilə müəyyən edildi ki, radioaktiv şüaların tərkibinə maddədən keçmə qabiliyyəti və bir sıra başqa xüsusiyyətləri ilə bir-birindən fərqlənən üç növ şüa daxildir. Belə ki, radioaktiv preparatın buraxdığı şüa dəstəsi bu şüalara perpendikulyar olan güclü maqnit sahəsindən keçdikdə üç dəstəyə ayrılır: maqnit sahəsində az meyl edən  $\alpha$  şüalar, çox meyl edən  $\beta$ -şüalar və heç meyl etməyən  $\gamma$ -şüalar. Bu şüaları yunan əlifbasının ilk üç hərfi ilə adlandırmışlar.  $\gamma$ -şüalar böyük nüfuzetmə qabiliyyətinə malik olan yüksək tezlikli (sərt) elektromaqnit dalğalarıdır. Onların dalğa uzunluğu  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  sm

tərtibindədir.  $\alpha$  - şüalar və  $\beta$  - şüalar maqnit sahəsində əks istiqamətlərə meyl etdiyi üçün onlar əks işarəli yükə malik olan zərrəciklər selindən ibarət olmalıdır. Məlum oldu ki,  $\alpha$  - zərrəciklərin kütləsi helium atomunun kütləsinə, yükü isə müsbət olub elektronun yükünün iki mislinə bərabərdir, yəni  $\alpha$  - zərrəciklər helium atomunun müsbət ikiqat ionlarıdır, başqa sözlə, helium atomunun nüvələridir.

$\alpha$  - zərrəciklərin nüfuzetmə qabiliyyəti çox kiçikdir. Belə ki, onlar nazik kağız vərəqdən keçə bilmir.  $\beta$  - şüaların isə böyük sürətli elektronlar selindən ibarət olduğu aşkar edildi. Baxılan radioaktiv element tərəfindən buraxılan  $\beta$  - şüaların tərkibində müxtəlif sürətli elektronlar vardır.

Elektronun kütləsi  $\alpha$  - zərrəciyin kütləsindən çox kiçik olduğundan maqnit sahəsində  $\beta$  - şüalar  $\alpha$  - şüalardan daha çox meyl edir.

Təcrübələr göstərir ki, radioaktivlik maddənin daxilində gedən proseslərin nəticəsidir. Başqa sözlə,  $\alpha$ ,  $\beta$  və  $\gamma$  - şüalar şəklində radioaktiv şüalanma atomun mürəkkəb quruluşa malik olmasını sübut edir.

Katod şüaları, termoelektron emissiyası, fotoeffekt və s. bu kimi hadisələrin müşahidə olunması isə atomların daxilində elektronlar olduğunu göstərir. Lakin elektronlar mənfi yüklü hissəciklərdir və normal halda isə atom elektroneytraldır. Buradan təbii olaraq nəticə çıxır ki, atomun daxilində yüklərinin cəmi qiymətə bütün elektronların yükünə bərabər olan müsbət yüklü hissəciklər də olmalıdır.

## § 2.2. Atomun Tomson modeli

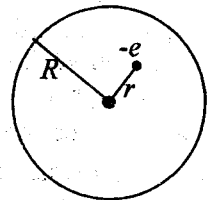
Atomun artıq bölünməz olmayıb, mürəkkəb daxili quruluşa malik olduğunu yəqin edəndən sonra alimlər atomun bir sıra modellərini təklif etdilər. Atomun ilk modelini elektronu kəşf edən ingilis alimi Tomson təklif etmişdi.

Tomson öz modelini atomun bütövlükdə neytral olmasına (atomda olan mənfi və müsbət yüklərin miqdarlarının bərabərliyinə) və izole edilmiş atomların spektrlərinin xətti olmasına (qeyd edək ki, xətti spektri monoxromatik dalğalar verir, monoxromatik dalğalar harmonik rəqslərin yayılması nəticəsində yaranır və nəhayət, harmonik rəqslər  $F = -Kx$  kvazielastiki qüvvənin təsiri nəticəsində baş verir) əsaslanaraq vermişdir.

Tomson modelinə görə müsbət yük  $R$  radiuslu kürənin daxilində sabit sıxılıqla paylanmışdır və həyəcanlanmamış atomda elektronlar kürənin müxtəlif nöqtələrində yerləşmişlər. Məlum olduğu kimi, yükün bərabər paylandığı sferanın daxilində mərkəzdən  $r$  məsafəsindəki nöqtədə elektrik sahəsinin intensivliyi (şəkil 2.1).

$$E(r) = \frac{e}{R^3} r (0 \leq r \leq R) \quad (2.1)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada  $e$  sferanın yükü,  $R$ -onun radiusudur. Mərkəzdən  $r$  məsafəsində yerləşən elektrona



Şəkil 2.1.

$$F = (-e) \cdot E = -\frac{e^2}{R^3} \cdot r = -kr \quad (2.2)$$

$$\left( k = \frac{e^2}{R^3} \right)$$

qüvvəsi təsir edir. Tarazlıqdan çıxmış elektron onu tarazlıq vəziyyətinə qaytaran (2.2) kvazielastiki qüvvənin təsiri altında kiçik rəqslər edir. Nyutonun II qanununa görə

$$F = m\ddot{r} = -kr \quad (2.3)$$

və buradan

$$\ddot{r} + \frac{k}{m}r = 0 \quad (2.4)$$

yaza bilərik. Burada  $k > 0$ ,  $m > 0$  olduğundan  $\frac{k}{m} = \omega_0^2$  ilə işarə etsək,

$$\ddot{r} + \omega_0^2 r = 0 \quad (2.5)$$

alırıq. (2.5) tənliyinin həlli

$$r = r_0 \cos \omega_0 t \quad (2.6)$$

olacaqdır. Burada  $\omega_0$ -elektronun rəqsinin məxsusi tezliyi,  $r_0$ -rəqsin amplitududur. Rəqs tezliyinin  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  ifadəsində  $k$ -nın qiymətini (2.2) ifadəsindən yazsaq, Tomson sferasının radiusunun qiyməti üçün

$$R = \sqrt{\frac{e^2}{m\omega_0^2}} \quad (2.7)$$

ifadəsini alırıq. Elektronun yükünün və kütləsinin məlum qiymətlərini və atom spektrinin görünən oblastından dalğa uzunluğunun  $\lambda = 0,5 \cdot M\mu = 5 \cdot 10^{-5} sm$  qiymətinə uyğun tezliyin  $\left( \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \right)$  qiymətini hesablayıb (2.7)-də yazsaq

$R \approx 10^{-8} sm$  alırıq. Bu qiymətin atomların ölçülərinin qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsindən alınan qiyməti ilə üst-üstə düşdüyünü görürük.

Tomson modeli atomların şüalanmasını izah edə bilər (klassik elektrodinamikaya görə təcillə hərəkət edən yüklü zərrəcik elektromaqnit dalgaları şüalandırır), lakin bu modelin mühüm çatışmamazlıqları meydana çıxır.

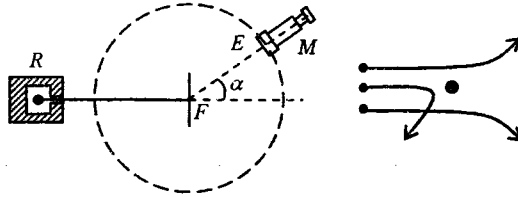
Bu model statik olduğundan Ernsou teoreminə görə dayanıqlı ola bilməz. Bundan başqa Tomson modeli atom spektrlərinin qanunauyğunluqlarını, spektral xətlərin intensivliklərini hesablamağa imkan vermir. Ən əsası isə odur ki, Tomson modeli  $\alpha$ -zərrəciklərinin səpilməsinə aid Rezerford təcrübələrinin nəticələrinə tamamilə ziddir.

### § 2.3. $\alpha$ - hissəciklərin səpilməsinə aid Rezerford təcrübələri.

#### Atomun planetar modeli

Elektronun kütləsi atomun kütləsindən bir neçə min dəfə kiçikdir. Atom bütövlükdə neytral olduğundan onun kütləsi əsasən müsbət yüklü hissənin kütləsinə bərabər olmalıdır. Müsbət yükün və beləliklə də, kütlənin atomun daxilində paylanması xarakterini müəyyən etmək məqsədi ilə Rezerford  $\alpha$  - zərrəciklər vasitəsilə atomları zondlamaq üsulundan istifadə etdi (1906).  $\alpha$  - zərrəciklərin kütləsi elektronun kütləsindən təqribən 8000 dəfə böyükdür:  $m_\alpha = 8000m_e$ . Onların müsbət yükü elektronun yükünün iki mislinə bərabərdir:  $q_\alpha = 2|e|$ ;  $\alpha$  - zərrəciklərin sürəti işıq sürətinin ( $c = 300000$  km/s)  $1/15$ -nə bərabərdir:  $v_\alpha = \frac{1}{15}c$

Rezerford təcrübəsinin sxemi 2.2 şəklində göstərilmişdir. Təcrübə vakuumdə aparılır.



Şəkil 2.2

Radioaktiv preparat tərəfindən buraxılan  $\alpha$  - zərrəciklər dəstəsi diafraqmadan keçdikdən sonra tədqiq olunan maddənin (qızılın, misin və s.) nazik folqası (təbəqəsi) üzərinə düşür. Səpildikdən sonra  $\alpha$  - zərrəciklər sink sulfidlə örtülmüş ekranın üzərinə düşür. Hər bir zərrəciyin ekranla toqquşması parıltı (sintilyasiya) ilə müşayiət olunur və bu parıltılar mikroskopla müşahidə edilir. Cihazın daxilində yaxşı vakuum yaradıldıqda  $\alpha$  - zərrəciklərin nazik dəstəsi; folqa olmadıqda, ekranda parıltılardan ibarət işıq zolağı yaradır. Dəstənin qarşısına folqa qoyulduqda isə  $\alpha$  - zərrəciklər səpildiklərinə görə ekranın daha böyük sahəsində paylanır. Bu təcrübələr zamanı aşkar edildi ki,  $\alpha$  - zərrəciklərin çox az bir qismi (təqribən 2000 zərrəcikdən biri)  $90^\circ$ -dən böyük bucaqlar altında, bir qismi isə (10000 zərrəcikdən biri)  $180^\circ$ -yə yaxın bucaq altında səpilir. Bu nəticəni Tomson modelinə əsasən qabaqcadan gözləmək olmazdı. Çünki atomun bütün həcmi boyunca paylanmış müsbət yük böyük sürətlə və kütləyə malik olan  $\alpha$  - zərrəcikləri geri ata biləcək qədər intensiv elektrik sahəsi yarada bilməzdi.

Aydındır ki,  $\alpha$  - zərrəciklərin səpilməsi maddəni təşkil edən hissəciklərin onlara təsiri nəticəsində baş verir.  $\alpha$  - zərrəciklərin kütləsi elektronun kütləsindən təqribən 8000 dəfə böyük olduğundan, lövhəni keçən  $\alpha$  - zərrəciklərin istiqamətini lövhənin atomlarına daxil olan elektronlar dəyişə bilməz.  $\alpha$  - zərrəciklərin  $90^\circ$  -dən böyük bucaq altında meyl etməsi onların cismi təşkil edən



müsbət yüklü hissəciklərə çox yaxınlaşması zamanı ola bilər; bu zaman həmin müsbət yüklü hissəciklər  $\alpha$  - zərrəcikləri geriye atmış olur.

$\alpha$  - zərrəciklərin bu cür kəskin meyl etməsi nadir təsadüf edildiyindən, Rezerford belə nəticəyə gəldi ki, atomun ancaq kiçik bir hissəsi  $\alpha$  - zərrəciklərin keçməsinə maneçilik edə bilər. Başqa sözlə, atomun müsbət yükü və onun kütləsi fəzanın çox kiçik bir hissəsində toplanmışdır. Atomun daxilindəki bu kiçik hissəni Rezerford atomun nüvəsi adlandırdı.

Rezerford  $\alpha$  - hissəciklərinin səpici nüvəyə ən kiçik yaxınlaşma məsafəsinin ( $r_{min}$ ) onların kinetik enerjisinin nüvə ilə qarşılıqlı itələmə potensial enerjisi ilə bərabərliyi şərtindən tapmışdır:

$$\frac{m_{\alpha} v_{\alpha}^2}{2} = \frac{2ze^2}{r_{min}} \quad (2.8)$$

Buradan  $r_{min}$  üçün

$$r_{min} = \frac{4ze^2}{m_{\alpha}^2 \cdot v_{\alpha}^2} \quad (2.9)$$

qiymətini alırıq. (2.9)-a  $Z=10$ ,  $v_{\alpha}=10^9$  sm/san,  $m_{\alpha}=6,6 \cdot 10^{-24}$  q yazsaq,

$$r_{min} = \frac{4 \cdot 10 \cdot 4,8^2 10^{-20}}{6,6 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{18}} \approx 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ sm}$$

alırıq. Göründüyü kimi, nüvənin həcmi atomun həcmindən çox kiçikdir.

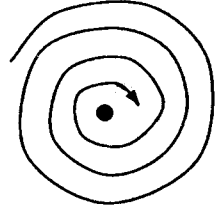
Rezerford təcrübələrindən çox mühüm nəticə olaraq göstərilmişdir ki, qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər arasındakı məsafə  $10^{-12}$  sm-ə qədər olarsa Kulon qanunu ödəmir,  $r < 10^{-12}$  sm olduqda isə Kulon qanunundan kəskin kənarçıxmalar baş verir.  $r < 10^{-12}$  sm məsafələrdə məsafə artdıqca azalan və Kulon itələmə qüvvəsini üstələyən cazibə qüvvələri təsir etməyə başlayır.

$\alpha$  - zərrəciklərin səpilməsinə aid təcrübələrin nəticələrinə əsaslanaraq Rezerford atomun planetar modelini təklif etdi. Belə ki, Günəş sistemində Günəşin mərkəzdə yerləşdiyinə və planetlərin onun ətrafında hərəkət etməsinə oxşar olaraq, atomun da mərkəzində onun, demək olar ki, bütün kütləsi toplanmış atom nüvəsi yerləşir, elektronlar isə bu nüvənin ətrafında hərəkət edirlər. Bu hərəkət nüvə tərəfindən elektronlara təsir edən Kulon qüvvəsinin təsiri ilə baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, atom nüvəsinin yükü  $Z|e|$ -dir. Burada  $Z$ - atomun Mendeleyev cədvəlində sıra nömrəsi,  $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$  Kl isə elektronun yüküdür.

Atom elektroneytral olduğuna görə nüvənin müsbət yükü qiymətəcə ona bərabər olan mənfi yüklə neytrallaşmalıdır. Buradan aydındır ki, atomda nüvənin ətrafında hərəkət edən elektronların sayı bu atomun sıra nömrəsinə bərabər olmalıdır.

Atom daxilindəki elektronların sayı nisbətən çox olmadığından (atomun sıra nömrəsinə bərabər olduğundan) və elektronun kütləsi ən yüngül atom olan hidrogen atomunun kütləsindən təqribən 2000 dəfə kiçik olduğundan, belə hesab etmək olar ki, atomun bütün kütləsi, praktik olaraq, onun nüvəsində toplanmışdır.

$\alpha$  - zərrəciklərin səpilməsinə dair təcrübələrin nəticələrinə əsaslanaraq Rezerfordun atom üçün təklif etdiyi planetar model atomun dayanıqlı olmasını izah edə bilmirdi. Bu modelə görə elektronlar nüvənin ətrafında müxtəlif orbitlər üzrə hərəkət edirlər. Orbit üzrə elektronların hərəkəti isə təcilli hərəkətdir və bu təcil heç də kiçik deyildir. Maksvell elektrodinamikasının qanunlarına görə təcillə hərəkət edən yüklü zərrəciklər elektromaqnit dalğaları şüalandırmalıdır. Elektronlar üçün bu dalğanın tezliyi onların nüvə ətrafında fırlanma tezliyinə bərabər olmalıdır. Şüalanan elektromaqnit dalğası özü ilə enerji apardığından şüalanma enerji itkisi ilə əlaqədardır. Ona görə nüvə ətrafında qapalı orbit boyunca hərəkət edən elektronlar öz enerjisini tədricən itirməli, bunun nəticəsində onların orbitlərinin radiusu getdikcə kiçilməli və nəhayət, onlar nüvənin üzərinə düşməlidir.



Şəkil 2.3

Nyuton mexanikasına və Maksvel elektrodinamikasına görə aparılan hesablamalar göstərdi ki, elektron çox kiçik, yəni təqribən  $10^{-8}$  san müddətində nüvənin üzərinə düşməlidir və atom öz mövcudluğunu itirməlidir. Əslində isə belə hadisə baş vermir. Atom dayanıqlı sistemdir və o, elektromaqnit dalğaları şüalandırmadan həyəcanlanmamış halda uzun müddət qala bilər.

Rezerfordun atom üçün təklif etdiyi planetar modelin digər mühüm çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, nüvənin ətrafında qapalı orbit boyunca təcillə hərəkət edən elektron arası kəsilmədən elektromaqnit dalğası şüalandırmaqlıdır və ona görə də atomun şüalanma spektri kəsilməz olmalıdır. Doğrudan da, fırlanma hərəkəti zamanı hərəkət miqdarı momentinin sabit qalması ( $mr^2\omega = \text{const}$ ) şərtindən görünür ki,  $r$ -in kəsilməz azalması  $\omega$  -nın kəsilməz artması ilə müşayiət olunmalıdır. Təcrübələr isə göstərir ki, atomların şüalanma spektrləri diskret olub ayrı-ayrı xətlərdən ibarətdir. Deməli, atomun planetar modeli spektral qanunauyğunluqları da izah edə bilmir.

## § 2.4. Bor postulatları

Atomun planetar modelindən təcrübi faktlara uyğun gəlməyən nəticələrin alınmasına səbəb atomda elektronların hərəkətinə klassik fizika qanunlarının tətbiq olunmasıdır. Klassik fizika qanunları atom miqyasında, yəni mikroaləmdə baş verən hadisələrə tətbiq oluna bilməz.

Yaranmış vəziyyətdən çıxış yolunu 1913-cü ildə Danimarka alimi Nils Bor göstərdi. Nils Bor atomun planetar modelini düzgün hesab edərək iki postulat irəli sürdü.

Borun birinci postulatı ondan ibarətdir ki, atom sistemi hər birinə yalnız müəyyən  $E_n$  enerjisi uyğun olan stasionar hallarda ola bilər. Stasionar hallarda atom şüalanmır.

Bu postulat klassik mexanikaya, yəni, Nyuton mexanikasına ziddir. Çünki klassik mexanikaya görə, digər fiziki kəmiyyətlər kimi, hərəkət edən elektronun enerjisi, və deməli, atomun enerjisi də ixtiyari qiymətlər ala bilər.

Borun birinci postulatında isə göstərilir ki, atomda elektronun enerjisi ixtiyari deyil, yalnız müəyyən  $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$  diskret qiymətlərini ala bilər. Borun birinci postulatı Maksvell elektrodinamikasına da ziddir. Çünki bu postulata görə stasionar halda olan atomda təcillə hərəkət edən elektron elektromaqnit dalğaları şüalandırmır. Halbuki, Maksvell elektrodinamikasına görə təcillə hərəkət edən yüklü zərrəcik hökmən elektromaqnit dalğası şüalandırmalıdır.

Təcrübədən məlumdur ki, atomlar şüalanır və onların spektri xətti spektrdir. Atomların şüalanmasını və onların spektrinin xətti olmasını Borun ikinci postulatı izah edir. Borun ikinci postulatına görə atom yalnız bir stasionar haldan digərinə keçdikcə elektromaqnit dalğası şüalandırır və ya udur. Şüalanan və ya udulan fotonun enerjisi başlanğıc və son stasionar halların enerjiləri fərqinə bərabərdir:

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n \quad (2.10)$$

Əgər  $E_m > E_n$  olarsa şüalanma,  $E_n < E_m$  olduqda isə udulma baş verir. Şüalanan fotonun tezliyi

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (2.11)$$

olur. Burada  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ C} \cdot \text{san}$  - Plank sabitidir.

Beləliklə, Borun ikinci postulatından görünür ki, şüalanan elektromaqnit dalğasının tezliyi elektronun hərəkət xarakterindən (hərəkət tezliyindən) asılı olmayıb, yalnız atomun enerjisinin dəyişməsindən asılıdır.

## § 2.5. Bor nəzəriyyəsində istifadə olunan təcrübi və nəzəri faktlar

Bor öz nəzəriyyəsini yaradarkən o dövrə qədər məlum olan müxtəlif təcrübi və nəzəri faktlardan istifadə etmişdir.

**1. Spektral qanunauyğunluqlar.** XIX əsrdə təcrübə yolu ilə müəyyən edilmişdir ki, atomların spektrləri xəttidir, yəni atomlar diskret tezliyə malik olan elektromaqnit dalğaları şüalandırır. Məsələn, hidrogen atomu üçün şüalanan elektromaqnit dalğasının dairəvi tezliyi

$$\omega_{nk} = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.12)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada  $k < n$  şərti ödənməklə  $k$  və  $n$  sıfırdan fərqli müsbət tam qiymətlər alır;  $R$  müəyyən sabit kəmiyyətdir.

Xətti spektlərə aid təcrübi materialların təhlili göstərdi ki, spektrlərdə ayrı-ayrı xətləri qruplaşdırmaq mümkündür. Belə xətlər qrupu seriya adlanır. Hidrogen atomunun spektrində aşağıdakı seriyalar müşahidə edilmişdi. (Hər bir seriya onu kəşf edən şəxsin adı ilə adlandırılıb):

$k=1, n=2,3,4,5,6\dots$	Layman seriyası
$k=2, n=3,4,5,6\dots$	Balmer seriyası
$k=3, n=4,5,6\dots$	Paşen seriyası
$k=4, n=5,6\dots$	Breket seriyası

$k=5, n=6,7,\dots$

Pfund seriyası

$k=6, n=7,8,\dots$

Hemfri seriyası

Layman seriyası spektrin ultrabənövşəyi, Balmer seriyası görünən, Paşen, Breket və Pfund seriyaları isə infraqırmızı oblastında yerləşir.

Beləliklə, aydın olur ki, hidrogen atomunun şüalanması spektral term adlanan

$$T(n) = \frac{R}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (2.13)$$

kəmiyyətləri ilə xarakterizə olunur.

Daha mürəkkəb atomlar üçün spektral termlərin ifadəsi xeyli mürəkkəbdir.

**2. Ritsin kombinasiya prinsipi.** Təcrübi faktları araşdıraraq 1908-ci ildə Rits kombinasiya prinsipini təklif etdi. Bu prinsipə görə atomun şüalanma spektrində bütün xətlərin tezliyi bu atomun iki terminin kombinasiyası kimi göstərilə bilər. Lakin spektral termlərin heç də bütün mümkün olan kombinasiyaları spektrdəki xətlərə uyğun gəlmir. Spektral termlərin bəzi kombinasiyaları qadağan olunmuşdur.

Sonralar müəyyən edildi ki, spektral termlər atomun mümkün olan enerjiləridir. Buradan nəticə çıxır ki, atomun enerjisi diskret qiymətlər almalıdır.

Atomların enerjisinin diskret qiymət alması Frank və Hers təcrübələrində (1913) birbaşa isbat olundu. Bu təcrübələr nəticəsində müəyyən olundu ki, elektronlar civə atomları ilə toqquşarkən civə atomları yalnız 4,9 eV olan diskret enerji payı uda bilir. Sonralar digər atomlar üçün də aparılmış oxşar təcrübələr göstərdi ki, doğrudan da atomların enerjisi diskret qiymətlər alır.

**3.  $\alpha$  - zərrəciklərin səpilməsinə aid yuxarıda bəhs etdiyimiz Rezerford təcrübələrinin (1911) nəticəsində atom üçün təklif olunmuş planetar model.**

**4. Mütləq qara cismin tarazlıqda olan istilik şüalanması üçün Plankın kvant nəzəriyyəsi.**

Üzərinə düşən bütün şüaları udan cisim mütləq qara cisim adlanır.

Vahid zamanda udulan və buraxılan enerji eynidirsə, belə şüalanma tarazlıqda olan istilik şüalanması adlanır.

Üzərində kiçik dəşik olan sfera (və ya boşluq) mütləq qara cisim hesab oluna bilər. Belə ki, bu deşikdən boşluğa daxil olan şüalanma daxili divarlarda çoxlu sayda əks olunmalar nəticəsində, praktik olaraq, tamamilə udulur. Deməli, deşiyin səthi özünü mütləq qara cisim kimi aparır və bu deşikdən çıxan şüalanma isə tarazlıqda olan istilik şüalanması olur.

Verilmiş temperaturda istilik şüalanması ilə şüalandıran cisim arasında tarazlığın olması (vahid zamanda udulan və şüalandırılan enerjilərin eyniliyi) klassik fizika qanunlarından irəli gələn təbii nəticə kimi qəbul oluna bilər. Lakin, bu prosesə bir qədər dərinlən yanaşsaq görərik ki, o məhz klassik fizika nöqtəyi-nəzərdən tamamilə anlaşılmazdır. Belə ki, məlumdur ki, qapalı boşluqda olan dəmir parçasının  $0^\circ\text{C}$  -də hər  $\text{sm}^2$  səthi saniyədə  $3 \cdot 10^5$  *erq* enerji şüalandırır və tarazlıqda təbiidir ki, bir o qədər də enerji udur. Eyni zamanda dəqiq məlumdur ki, boşluğun dəmir parçası olmayan hissəsində  $0^\circ\text{C}$  -də enerjinin tarazlıqda sıxlığı  $4 \cdot 10^{-5}$  *erq/sm<sup>3</sup>* -na bərabərdir. Digər tərəfdən dəmir parçasının daxilində istilik enerjisinin sıxlığı  $0^\circ\text{C}$  -də  $8 \cdot 10^{-8}$  *erq/sm<sup>3</sup>* qiymətini alır. Bu isti-

245355

lik enerjisi dəmir atomunun atomlarının müəyyən tarazlıq vəziyyəti ətrafındakı rəqslərdə cəmlənmişdir. Beləliklə, biz çox qərribə və vacib bir nəticəyə gəlirik: rəqs edən atomlarla elektromaqnit şüalanması (elektromaqnit şüa sahəsi) tarazlıqda olduqda sistemin praktiki olaraq bütün enerjisi rəqs edən atomlarda cəmləşir. Məhz bu fakt klassik fizika nöqteyi-nəzərdən tamamilə anlaşılmazdır. Çünki çoxlu sayda misallar göstərmək olar ki, klassik fizika nöqteyi-nəzərdən qapalı sistemdə maddi cisimlərin elektromaqnit sahəsi ilə tarazlıqda olduğu hallarda enerjinin praktiki olaraq hamısı elektromaqnit sahəsinə keçməlidir. Bu ziddiyyəti araşdırmaq yolunda alimlər bir sıra qanunlar tapmışlar:

*Kirxhov qanunu.* Kirxhov müəyyən etmişdir ki, cismin  $E_\nu$  şüalandırma qabiliyyətinin ( $1 \text{ sm}^2$  səthinin bir saniyədə şüalandırdığı enerjinin) onun  $A_\nu$  udma qabiliyyətinə ( $0, \nu + d\nu$  tezliklər intervalında cismin üzərinə düşən enerjinin onun daxilində qalaraq istiliyə çevrilən hissəsinə) olan nisbəti bütün cisimlər üçün eyni olub tezliyin və temperaturun universal funksiyasıdır ( $\rho_{\nu,T}$ ):

$$\frac{E_\nu}{A_\nu} = \rho_\nu \quad (2.14)$$

Üzərinə düşən bütün enerjinin hamısını udan, yəni udma qabiliyyəti vahidə bərabər olan ( $A_\nu=1$ ) cismi Kirxhof mütləq qara cisim adlandırmışdır.  $A_\nu=1$  olduqda  $E_\nu = \rho_\nu$  olar, yəni mütləq qara cismin şüalandırma qabiliyyəti də temperaturun və tezliyin universal funksiyasıdır.

*Vinin termodinamik qanunu.* Kirxhov qanunundan alınır ki,  $\rho_\nu d\nu = F(\nu, T) \cdot d\nu$  və burada  $F(\nu, T)$  hər hansı universal funksiyadır. Vin termodinamika ilə yanaşı işığın elektromaqnit nəzəriyyəindən istifadə edərək

$$\rho_\nu d\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) \cdot d\nu \quad (2.15)$$

düsturunu almışdır. Qeyd etmək lazımdır ki,  $F\left(\frac{\nu}{T}\right)$  funksiyasının aşkar for-

masını udmanın və şüalanmanın mexanizmi haqqında heç bir şey söyləmədən yalnız termodinamik mülahizələrə görə tapmaq mümkün olmamışdır. Bu çatışmazlığa baxmayaraq Vin qanunu çox mühüm rol oynamışdır. Belə ki, bu qanundan nəticə olaraq şüalanmanın inteqral üçün məşhur

$$U = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \int_0^\infty \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu = \sigma T^4 \quad (2.16)$$

$\sigma$ - Stefan-Bolsman ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ vt/m}^2 \text{ k}^2$ ) və şüalanmanın enerjisinin sıxlığının maksimal qiymətinə uyğun olan dalğa uzunluğu ( $\lambda_{max}$ ) ilə mütləq temperatur arasındakı əlaqəni göstərən Vinin

$$\lambda_{max} \cdot T = const \quad (2.17)$$

yerdəyişmə qanunları alınmışdır.

*Reley-Cins qanunu.* Reley qapalı boşluqda elektromaqnit sahəsinin enerjisinin sıxlığını hesablamaq üçün klassik fizikanın ən fundamental qanunlarından biri olan enerjinin sərbəst dərəcələrinə görə bərabər paylanması qanunundan (hər bir sərbəstlik dərəcəsinə  $1/2 kT$  qədər enerji düşür) istifadə edərək

$$\rho_\nu \cdot d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT \cdot d\nu \quad (2.18)$$

ifadəsini almışdır.  $\rho_\nu d\nu = \rho_\lambda d\lambda$  və  $|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} \cdot d\lambda$  ifadələrindən istifadə edərək

(2.18) düsturunu dalğa uzunluqları terminində də yazmaq olar:

$$\rho_\lambda \cdot d\lambda = ckT\lambda^{-4} \cdot d\lambda \quad (2.19)$$

Əvvəla qeyd edək ki, Reley-Cins qanunu Vinin (2.15) termodinamik qanununu ödəyir. Buna baxmayaraq Reley-Cins qanunu vasitəsilə şüalanmanın inteqral sıxlığını hesablasaq absurd bir nəticə alarıq:

$$U = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty! \quad (2.20)$$

Bu o deməkdir ki, maddi cisimlərlə şüalanma arasında tarazlıq yalnız şüalanmanın enerjisinin sıxlığının sonsuz böyük qiymətində yarana bilər. (Bu hadisə elmdə ultrabənəşəyi fəlakət adlandırılmışdır). Başqa sözlə şüalandıran cismin ossilyatorları (atomları) o cismin temperaturu sifra bərabər olana qədər şüalandıracaqlar. Bu nəticə yuxarıda qeyd olunduğu kimi klassik mexanikanı mikroskopik şüalandıran sistemlərə tətbiq etdikdə alınan nəticə ilə üst-üstə düşür. Digər tərəfdən təcrübi olaraq məlumdur ki, maddi cisimlərlə şüalanma istənilən temperaturda mövcüddür və bu tarazlıq halında enerjinin əksər hissəsi cismin daxilindəki atomların rəqslərində cəmləşir və şüa sahəsinin enerji sıxlığı cüzi qiymət alır. Qeyd etmək lazımdır ki, Reley-Cins qanununun mütləq qara cismin spektrində enerjinin dalğa uzunluğuna görə təcrübədən alınan paylanması ilə müqayisə etdikdə görürük ki, nəzəriyyə təcrübi əyrinin yalnız uzun dalğalı hissəsi ilə üst-üstə düşür.

*Vinin yeni düsturu.* Vin 1896-cı ildə şüalanmanın mexanizmi haqqında hipotez irəli sürmüşdür. Bu hipotezə görə şüalanmanın tezliyə görə paylanması sürətlərin qazların molekulları arasında Maksvell paylanmasına analogi olmalıdır. Bu hipotezə əsaslanaraq Vin  $\rho_\lambda$  üçün

$$\rho_\lambda = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \quad (2.21)$$

düsturunu almışdır.

Lakin Vinin aldığı düstur qara cismin şüalanmasında enerjinin paylanmasının təcrübədən alınan qiymətləri ilə yalnız qısdalğalı oblastda üst-üstə düşmüşdür.

*Plank düsturu. Plank hipotezi.* 1900-cu ildə Plank qara cismin spektrində enerjinin tezliyə (və ya dalğa uzunluğuna görə) paylanmasının təcrübi qiymətləri ilə tamamilə üst-üstə düşən empirik düstur almağa nail oldu:

$$\rho_\lambda = C_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (2.22)$$

Asanlıqla görmək olar ki, bu düstur uzun dalğalar və yüksək temperaturalarda ( $\lambda T \gg 1$ ) Reley-Cins düsturuna, qısa dalğalar və aşağı temperaturalar oblastunda ( $\lambda T \ll 1$ ) isə Vin qanununa çevrilir. Plank öz düsturunu çıxarmaq üçün özünün məlum məşhur hipotezini verdi. Plank, şüalandıran maddi mərkəzlərə ətraf elektromaqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olan yükləri daşıyan harmonik ossilyatorlar kimi baxmışdır. Plankın hipotezinə görə bu ossilyatorlar enerjiləri ən kiçik enerji miqdarının ( $\epsilon_0$ ) tam misillərinə bərabər olan

$$\epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots, n\epsilon_0 \dots \quad (2.23)$$

seçilmiş hallarda ola bilər. Udma və şüalandırma prosesində ossilyatorlar bu halların birindən digərinə sıçrayışla keçirlər. Bu hipotezə əsaslanaraq Plank enerjinin spektral sıxlığı üçün

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\epsilon_0}{e^{\epsilon_0/\lambda T} - 1} \quad (2.24)$$

düsturunu almışdır. Asanlıqla görmək olar ki, bu düsturun Vinin termodinamik qanununu ödəməsi üçün

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (2.25)$$

qəbul etmək lazımdır. Burada  $\nu_0$  ossilyatorun rəqsinin tezliyi  $\left( \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \right)$ ,

$h$ -ölçü vahidi enerji×zaman olan Plank sabitidir.

Plankın bu düsturundan yuxarıda göstərilən bütün şüalanma qanunları alınır və ultrabənövşəyi fəlakət aradan qalxır. Beləliklə, Plank göstərdi ki, şüalanma arasıkəsilməz proses olmayıb diskret prosesdir, yəni müəyyən porsiyalarla (kvantlarla) baş verir. Məhz bu səbəbdən maddi cisimlərlə şüalanmanın tarazlıq halında cismin atomları həyacanlanmamış halda (əsas halda) enerji şüalandırmır.

**5. Fotoeffekt hadisəsi.** 1900-cü ildə ikil dəfə Plank tərəfindən elmə daxil edilən işıq kvantları və ya fotonlar haqqında təsəvvürlər, başqa sözlə işığın korpuskulyar xassələri fotoeffekt və Kompton effektlərdə öz parlaq təsdiqini tapdı. İşığın təsiri nəticəsində maddədən elektronun qopması fotoeffekt hadisəsi adlanır. Bu hadisəni ilk dəfə 1900-cü ildə alman alimi Henrix Hers təcrübə yolu ilə kəşf etmişdir.

Fotoeffekt hadisəsini ətraflı tədqiq edərək rus alimi A.Q.Stoletov üç qanun tapmışdır:

1. Metalın səthindən işığın vahid zamanda qopardığı elektronların sayı işığın intensivliyi ilə mütənəsbdir.

2. Fotoelektronların maksimal kinetik enerjisi işığın tezliyindən xətti asılı olaraq artır və işığın intensivliyindən asılı deyildir.

3. Hər bir maddə üçün fotoeffektin qırmızı sərhəddi vardır, belə ki, işığın tezliyi (dalğa uzunluğu) müəyyən minimal  $\nu_{\min}$  tezliyindən kiçik (maksimal

$\lambda_{maks}$  dalğa uzunluğundan böyük) olarsa, fotoeffekt baş verə bilməz.

İşığın dalğa nəzəriyyəsinə görə Stoletovun ikinci qanunu başa düşülmür. Belə ki, işığın intensivliyi böyük olduqca elektromaqnit sahəsi tərəfindən elektronlara təsir edən qüvvə də böyük olmalı və elektronların aldığı kinetik enerji (yəni sürət) də böyük olmalıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, Stoletovun digər qanunları və ümumiyyətcə təcrübədən alınan digər nəticələr işığın klassik (dalğa) nəzəriyyəsi ilə izah oluna bilmir. Hesablamalar göstərir ki, elektronun ölçüləri çox kiçik olduğundan üzərinə düşən elektromaqnit dalğalarının ona verdiyi enerji də çox kiçik olur. Ona görə elektron metaldan qopması üçün bir müddət enerji toplamalıdır. Başqa sözlə desək, elektron metaldan işıq onun üzərinə düşdükdən bir müddət sonra qopmalıdır, yəni fotoeffekt müəyyən ətalətə malik olmalıdır. Lakin təcrübə göstərir ki, metal işıqlandırıldıqdan dərhal sonra fotoeffekt hadisəsi baş verir. Daha sonra fotoelektronun enerjisinin düşən işığın tezliyindən xətti asılı olması da anlaşılmazdır.

Doğrudan da, asanlıqla göstərmək olar ki, işığın dalğa nəzəriyyəsinə görə fotoelektronun enerjisi düşən işığın tezliyindən  $E_k = \frac{1}{2m} \left( \frac{eE_0}{\omega} \right)^2 \cdot \sin^2 \omega t$  kimi mürəkkəb asılıqla ifadə olunur. Burada  $e$ -elektronun yükü,  $m$ -elektronun kütləsi,  $E_0$ -elektrik sahəsinin intensivliyinin amplitudu,  $\omega$ -dalğanın tezliyidir.

Plankın enerji kvantları haqqındakı fərziyyəsinə istisna edərək 1905-ci ildə A.Eynşteyn fotoeffekt hadisəsini izah etmək üçün fərz etdi ki, işıq enerjisinin şüalanana  $\varepsilon = hv$  kvantı işığın yayılma prosesində də öz fərdliyini saxlayır və işığın udulması da kvantlarla baş verir. Enerjinin saxlanması qanununa əsasən udulan enerji kvantının  $hv$  enerjisi (fotonun enerjisi) metaldan elektronu çıxarmaq üçün görülən işə, yəni A çıxış işinə və elektrona  $E_k = \frac{mv^2}{2}$  kinetik enerjisini verilməsinə sərf olunur:

$$hv = A + \frac{mv^2}{2} \quad (2.26)$$

Fotoeffekt üçün Eynşteyn qanunu adlanan bu qanun təcrübədən alınan nəticələri tamamilə izah edir. Fotoelektronların sayının (fotocərəyanın) düşən işığın intensivliyindən asılılığını izah etmək üçün dalğa nəzəriyyəsinə fərqli olaraq kvantlar nəzəriyyəsində intensivlik olaraq dalğanın amplitudunun kvadratı kimi defil, fotonlar (kvantlar) selinin sıxlığı qəbul olunur. Doğrudan da hər fotonun metaldan bir elektronu qopardığını fərz etsək, qopan elektronların sayının udulan fotonların sayı ilə düz mütənasib olduğunu görürük.

Qeyd etmək lazımdır ki, Eynşteyn qanunundan istifadə edərək Plank sabitinin ən dəqiq qiymətini tapmaq olar. Bunun üçün elektronun enerjisinin düşən işığın tezliyindən asılılığını qurmaq lazımdır. Bu asılılığın meyli  $h/e$ -ni müəyyən edir.

**6. Kompton effekti.** 1923-cü ildə Kompton müəyyən etmişdir ki, müxtəlif cisimləri rentgen şüaları ilə şüalandırıqda səpələn dalğanın dalğa uzunluğu



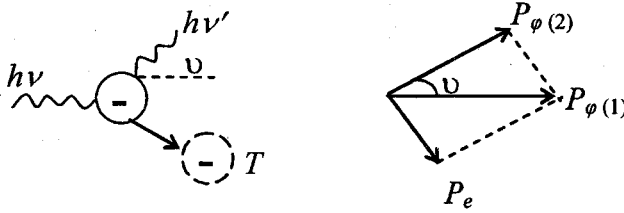
düşən dalğanın dalğa uzunluğundan böyük olur. Bu zaman dalğa uzunluğunun  $\Delta\lambda$  dəyişməsi maddənin təbiətindən və ilkin dalğanın uzunluğundan asılı olmayıb düşən və səpilən şüaların aralarındakı bucaqla müəyyən olunur.

Klassik dalğa nəzəriyyəsinə görə isə səpilən dalğanın tezliyi (və ya dalğa uzunluğu) düşən dalğanın tezliyinə (və ya dalğa uzunluğuna) bərabər olmalıdır.

Bu hadisəni izah etmək üçün Kompton Plankın kvantlar ideyasından istifadə edərək hesab etmişdir ki, rentgen dalğaları kvantlar (fotonlar) selindən ibarətdir və fotonlar maddənin elektronları ilə qarşılıqlı təsirə girərək enerjilərinin bir hissəsini onlara verir. Bunun nəticəsində şüalanmanın dalğa uzunluğu artır (enerjisi azalır) və yayılma istiqaməti dəyişir – səpilmə baş verir. Bu iki hissəciyin toqquşması prosesində enerjinin və impulsun saxlanması qanunlarından istifadə etməklə (şəkil 2.4) Kompton  $\Delta\lambda$  üçün təcrübədən alınan nəticələrlə tamamilə üst-üstə düşən

$$\Delta\lambda = 2 \left( \frac{h}{m_e \cdot c} \right) \sin^2 \frac{\nu}{2} \quad (2.27)$$

ifadəsini almışdır. Burada  $h$ - Plank sabiti,  $m_e$ -elektronun kütləsi,  $c$ -ışığın boşluqdakı sürəti,  $\nu$ -səpilmə bucağıdır.



Şəkil 2.4

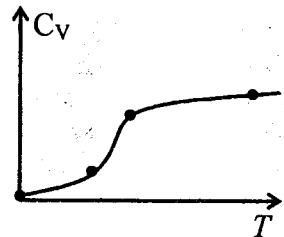
Şəkil 2.4-də  $h\nu$ ,  $h\nu'$ ,  $P_{\phi(1)}$ ,  $P_{\phi(2)}$  və  $P_e$  kəmiyyətləri uyğun olaraq düşən və səpilən fotonların enerjiləri, düşən və səpilən fotonları və elektronun impulsudur. (2.27) ifadəsindəki  $h/m_e \cdot c = 0.0242 \text{ \AA}$  kəmiyyəti elektronun Kompton dalğasının uzunluğu adlanır.

**7. Kristal cisimlərin istilik tutumunun temperaturdan asılılığı.** Klassik fizikada Dülonq-Pti qanununa görə məlumdur ki, kristal cisimlərin xüsusi istilik tutumu sabit kəmiyyət olub temperaturdan asılı deyildir.  $c_v = 6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ . Lakin al-

çaq temperaturalarda Dülonq-Pti qanunu ödənmir, yəni kristal cisimlərin xüsusi istilik tutumu temperaturdan asılı olur (şəkil 2.5).

Plank nəzəriyyəsindən istifadə edərək 1907-ci ildə Eynşteyn kristal cisimlər üçün  $C_v(T)$  asılılığını izah etdi.

Eynşteynə görə, kristal eyni  $\nu$  tezlikli, enerjisi minimal enerji kvantı  $h\nu$ -nün tam misillərinə bərabər olan xətti kvant ossilyatorlar toplusundan iba-



rətdir. Belə bir sistemin  $C_v$  istilik tutumu üçün

$$C_v = 3N_A \cdot k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^2} \quad (2.28)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada  $N_A$  – Avoqadro ədədi,  $k$  – Bolsman sabiti,  $T$  – mütləq temperaturdur. (2.28) ifadəsi yüksək temperaturlarda ( $h\nu \gg kT$ ) Dyülonq-Pti qanununa kiçik temperaturlarda isə ( $h\nu \ll kT$ )  $T \rightarrow 0K$  olduqda  $C_v \rightarrow 0$  olur ki, bu da təcrübə ilə keyfiyyətcə üst-üstə düşür. Lakin istilik tutumunun temperatur asılılığı Eynşteynə görə  $C_v \approx \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$  ifadəsi ilə təcrübədə isə  $C_v \sim T^3$

ifadəsi ilə müəyyən olunur. İstilik tutumunun temperatur asılılığının nəzəriyyə və təcrübə arasındakı bu fərq 1912-ci ildə Debay tərəfindən aradan qaldırıldı. Debay nəzəriyyəsinin əsasında atomar ossilyatorların tezlik spektrinə malik olması və spektrin yuxarıdan məhdudlaşması durur. Debayın hesablamaları göstərdi ki, Debay temperaturundan çox-çox aşağı temperaturlarda istilik tutumu  $C_v = \text{const} \cdot T^3$  düsturu ilə ifadə olunur.

Yuxarıda göstərilən faktlar sübut edir ki, bir çox hadisələrin izahı üçün Plankın kvantlanma nəzəriyyəsindən istifadə etmək lazımdır. Nils Bor fərz etdi ki, Plankın nəzəriyyəsi atomların quruluşunu öyrənərkən də məhsuldar ola bilər. Təsadüfi deyildir ki, Borun ikinci postulatı məhz bilavasitə Plankın enerji kvantları haqqındakı ideyasını əks etdirir.

## § 2.6. Hidrogen atomu üçün Bor modeli və onun çətinlikləri

Plankın enerji kvantları haqqındakı ideyasına uyğun olaraq Bor belə hesab etdi ki, atomda dairəvi orbitlər üzrə hərəkət zamanı elektronun impuls momenti də kvantlanmalıdır. Başqa sözlə, elektron elə orbit üzrə hərəkət etməlidir ki, onun  $L$  impuls momenti  $\hbar$  Plank sabitinin tam misillərinə bərabər olsun:

$$L = n\hbar \quad (2.29)$$

və ya

$$mvr = n\hbar \quad (2.30)$$

Burada  $n=1,2,3,\dots$  müsbət tam qiymətlərini alır və kvant ədədi adlanır.

Bor nəzəriyyəsində məhz (2.29) və ya (2.30) kvantlanma şərtini ödəyən orbitlər stasionar orbitlər adlanır. Bu kvantlanma şərti klassik mexanika təsəvvürlərinə əsasən mümkün ola bilən sonsuz sayda orbitlər içərisindən yalnız müəyyən diskret orbitləri ayırır.

Bu kvantlanma şərtindən istifadə edərək hidrogenəbənzər atomlarda elektronun dairəvi stasionar orbitlərini və uyğun enerjilərini tapmaq olar.  $Ze$  müsbət yükünə malik nüvədən və bir elektrondan ibarət olan sistem hidrogenəbənzər atom adlanır. Məsələn; H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup> və s. Nüvənin kütləsi elektronun kütləsindən çox böyük olduğuna görə ilkin yaxınlaşmada belə hesab etmək olar ki, nüvə sükunətdədir və elektron onun ətrafında  $r$  radiuslu çevrə boyunca hərəkət edir.

Stasionar dairəvi orbitdə hərəkət zamanı elektrona nüvə tərəfindən təsir edən  $\frac{Ze^2}{r^2}$  Kulon cazibə qüvvəsi qiymətcə  $\frac{mv^2}{r}$  mərkəzdənqaçma qüvvəsinə bərabərdir:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (2.31)$$

Buradan elektronun kinetik enerjisi

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}, \quad (2.32)$$

potensial enerjisi isə

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2.33)$$

olar. Onda elektronun tam enerjisi

$$E = E_k + E_p = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad (2.34)$$

olar.

(2.30) kvantlanma şərtindən görünür ki,

$$m^2 v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{r^2} \quad (2.35)$$

(2.35)-ni (2.31)-də nəzərə alsaq tapırıq ki,

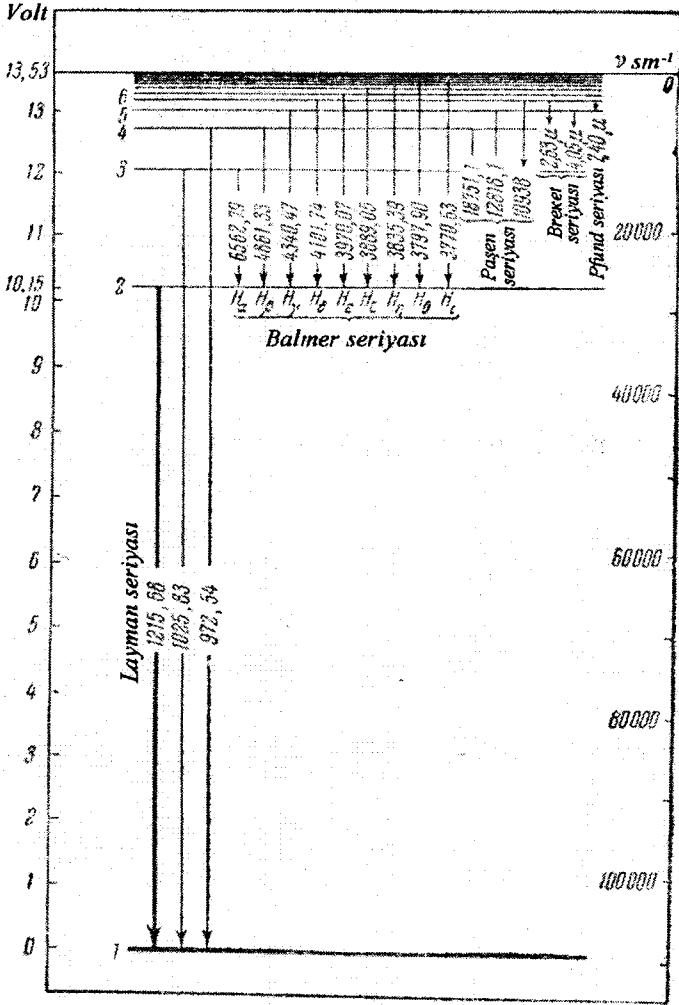
$$r_n = \frac{\hbar^2}{Zme^2} \cdot n^2 \quad (2.36)$$

Deməli, hidrogenəbənzər atomda elektronun orbitinin radiusu, klassik fizika təsəvvürlərinin ziddinə olaraq, diskret qiymətlər alır.

Hidrogen atomunda ( $Z=1$ ) birinci orbitin ( $n=1$ ) radiusu

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ sm} \quad (2.37)$$

olar. Bu orbit birinci Bor orbiti adlanır.



Şəkil 2.6. Hidrogen atomunun enerji səviyyələri və spektral seriyaları

$n$ -ci stasionar orbitdə yerləşən elektronun  $E_n$  enerjisi isə (2.34) düsturunda  $r$ -in yerinə  $r_n$  yazmaqla tapılır, yəni

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.38)$$

Burada  $Z=1$  yazmaqla hidrogen atomunda elektronun enerjisi üçün

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.39)$$

ifadəsini və

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13,6eB; \quad E_2 = \frac{E_1}{4}; \quad E_3 = \frac{E_1}{9}; \quad \dots; \quad E_\infty = \frac{E_1}{\infty} = 0 \quad (2.40)$$

qiymətlərini alırıq.

Enerjinin bu qiymətləri, sxematik olaraq, üfüqi düz xətlər şəklində göstərilir və enerji səviyyələri adlanır. Şəkil 2.6-da hidrogen atomunun enerji səviyyələrinin sxemi göstərilmişdir. Bu enerji səviyyələri arasında keçidlər nəticəsində hidrogen atomunun şüalanma və ya udulma spektrləri alınır.

Atomun ən kiçik enerjili halı ( $n=1$ ) onun əsas halı adlanır.

Hidrogen atomunda iki qonşu səviyyənin enerjiləri fərqi

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \left[ \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{n}\right)^2} - 1 \right] \quad (2.41)$$

olar. Göründüyü kimi  $n \rightarrow \infty$  olduqda  $\Delta E_n \rightarrow 0$  olur, yəni səviyyələr bir-birinə qovuşur, enerjinin diskretliyi onun kəsilməzliyi ilə əvəz olurnur. Bu isə Borun uyğunluq prinsipinə müvafiqdir. Hər bir mükəmməl nəzəriyyədən bundan əvvəlki məhdud nəzəriyyə, müəyyən şərt daxilində, limit halı kimi alınır.

Sonralar A.Zommerfeld N.Borun nəzəriyyəsini riyazi baxımından təkmilləşdirərək göstərdi ki, elektron hidrogenəbənzər atomlarda həm də elliptik orbitlər üzrə hərəkət edə bilər.

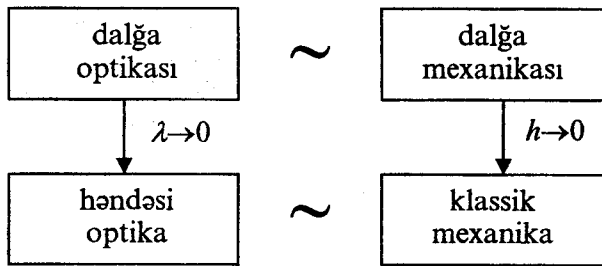
Lakin Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsi yalnız hidrogenəbənzər atomların quruluş xassələrini düzgün əks etdirir. İki və daha çox elektronu olan atomlara və xüsusilə də molekullara bu nəzəriyyənin tətbiq edilməsi cəhdləri müvəffəqiyyət qazanmadı. Ona görə də Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsi atom və molekulların kvant nəzəriyyəsinin inkişafında müəyyən tarixi mərhələ hesab olunur.

Atom və molekulların quruluşunu təsvir edən müasir kvant nəzəriyyəsinin yaranması və inkişafı isə mikrozərrəciklərin dalğa xassəsinə malik olması haqqında Lui-de-Broylun 1924-cü ildə irəli sürdüyü fərziyyə ilə əlaqədardır.

### III FƏSİL. Mikroərrəciklərin dalğa xassələri

#### § 3.1. Mikroərrəciklərin dualizm xassəsi. De-Broyl dalğaları

Məlumdur ki, elektromaqnit şüalanmasını təsvir etmək üçün həm dalğa, həm də korpuskul anlayışlarından istifadə edilir. Belə ki, fəzada yayılarkən monoxromatik şüalanma özünü müəyyən  $\lambda$  uzunluğuna (və ya  $\nu$  tezliyinə) malik dalğa kimi, lakin maddə ilə qarşılıqlı təsir zamanı (şüalanma, udulma, fotoeffekt və s.) isə fotonlar, yəni enerji kvantları seli kimi aparır. Başqa sözlə, XIX əsrin axırı XX əsrin əvvəllərində müəyyən edildi ki, iki cür optika var: həndəsi optika və dalğa optikası. Özü də həndəsi optika ilə Nyutonun klassik mexanikası arasında oxşarlıq vardır. Belə ki, Hamilton belə bir maraqlı analogiyaya diqqət yetirmişdir ki, bu müxtəlif oblastların (həndəsi optika ilə klassik Nyuton mexanikasının) qanunlarını riyazi şəkildə eyni cür ifadə etmək olar. Bu o deməkdir ki, maddi hissəciyin potensialı  $V(x,y,z)$  olan sahədə hərəkəti əvəzinə işıq şüalarının sındırma əmsali  $n(x,y,z)$  olan qeyri-bircinsli sahədə hərəkətinə (riyazi mənada) baxmaq olar (və əksinə). Digər tərəfdən, məlumdur ki,  $\lambda \rightarrow 0$  şərti daxilində dalğa optikası həndəsi optikaya keçir. Buna müvafiq olaraq nəticə çıxarmaq olar ki, dalğa optikasına oxşar olaraq dalğa mexanikası da olmalıdır və müəyyən şərt daxilində dalğa mexanikası da klassik mexanikaya keçməlidir (aşağıdakı sxemə baxaq).



Elektromaqnit şüalarının difraksiyası və interferensiyası onların dalğa xassəsinə malik olduğunu göstərir. Lakin eyni zamanda onların enerjiyə, kütləyə malik olması, təzyiq göstərməsi, fotoeffekt hadisəsi isə göstərir ki, elektromaqnit şüaları həm də korpuskul xassəsinə malikdir. Enerji kvantının, yəni fotonun  $p$  impulsu ilə elektromaqnit dalğasının  $\lambda$  uzunluğu arasında

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

münasibətini asanlıqla tapmaq olar. Doğrudan da, əgər bu iki mənzərə (dalğa və hissəcik mənzərələri) eyni bir obyektin (məsələn, elektron, foton, proton, neytron və s.) müxtəlif aspektdə təqdim olunmalarıdırsa, onda onları xarakterizə edən kəmiyyətlər arasında aşağıdakı münasibətləri müəyyənləşdirmək olar: Eynşteynin nisbilik nəzəriyyəsinə görə enerji ilə kütlə arasındakı  $E=mc^2$

münasibətindən  $m = E/c^2$  olar. Buradan impuls üçün  $P = mv = E\nu/c^2$  alaraq, foton üçün  $\nu=c$  olduğundan  $P = E/c$  və  $E=h\nu$  olduğunu nəzərə alsaq  $P = h/\lambda$  və ya  $\lambda = h/p$  (3.1) ifadəsini alarıq. Beləliklə, bu iki mənşərə arasındakı keçid ilə  $E=h\nu$  və  $P = h/\lambda$  göstərilir.

Yuxarıda göstərilən oxşarlığa əsaslanaraq 1924-cü ildə Lui de Broyl təklif etdi ki, optikada olan korpuskul-dalğa dualizmini bütün mikrozərrəciklərə də şamil etmək, yəni mikrozərrəciklərin hərəkətinə dalğavi proses kimi baxmaq olar.

Riyazi şəkildə bu müddəa de-Broyl münasibəti adlanan

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.2)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Belə ki,  $\nu$  sürəti ilə hərəkət edən  $m$  kütləli hissəciyə (3.2) düsturu ilə təyin olunan dalğa uzunluğu uyğun gəlir.

Lui de Broylun hipotezi 1927-ci ildə Devisson və Cermerin elektron dəstəsinin kristal qəfəsindən səpilməsinə aid təcrübəsində difraksiya mənzərəsinin alınması ilə birbaşa təsdiq olundu. Elektronu uyğun de-Broyl dalğasının uzunluğunun tərtibini bilmək üçün tutaq ki, elektron dəstəsi  $U$  potensiallar fərqi vasitəsilə sürətləndirilir. Elektronların sürətləri (elektronların sürətləri işıq sürətindən kiçik olduqda ( $\nu \ll c$ ))

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{eU}{300} (eV) \quad (3.3)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. (3.3) və (3.2)-dən de-Broyl dalğasının uzunluğu üçün

$$\lambda_D = \frac{12,25}{\sqrt{U}} \text{ \AA} \quad (3.4)$$

ifadəsini alarıq. Böyük sürətlərdə kütlənin sürətdən asılılığını nəzərə alsaq  $\lambda_D$ -ni təyin etmək üçün

$$\lambda_D = \frac{12,25}{\sqrt{U}} (1 - 0,489 \cdot 10^{-6} U) \text{ \AA} \quad (3.5)$$

düsturundan istifadə olunur. Cədvəl 3.1-də elektronun və protonun de-Broyl dalğalarının uzunluqlarının enerjilərindən asılılıqları göstərilmişdir.

Cədvəl 3.1

U(volt)	Dalğanın uzunluğu, \AA	
	Elektronlar	Protonlar
$10^9$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
$10^8$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$10^7$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$
$10^3$	0,39	$9 \cdot 10^{-2}$
400	0,61	$1,4 \cdot 10^{-2}$
200	0,86	$2 \cdot 10^{-2}$
10	3,9	$0,9 \cdot 10^{-1}$

Bu təcrübələr göstərdi ki,  $U=1500V$  olduqda elektrona uyğun de-Broyl dalğasının uzunluğu  $10^{-8} sm$  tərtibindədir. Qeyd edək ki, hal-hazırda elektronların, neytronların və protonların difraksiyası maddənin quruluşunu öyrənmək üçün geniş tətbiq olunur.

Elektrona uyğun de-Broyl dalğasının uzunluğu atomların ölçüsü tərtibindədir və məhz buna görə də kristal qəfəsləri elektronların səpilməsi zamanı difraksiya qəfəsi rolunu oynayır.

Kütləsi  $m=1q$  və sürəti  $v=10^5 sm/s$  olan hissəcik üçün de-Broyl dalğasının uzunluğu  $10^{-22} sm$  tərtibində alınır ki, bunu da təcrübədə müşahidə etmək qeyri-mümkündür.

De-Broyl dalğalarının bir neçə xassəsini nəzərdən keçirək:

1. Faza sürəti. Məlum olduğu kimi, faza sürəti

$$g_{\phi} = \frac{v}{k} \quad (3.6)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Bu ifadəni  $h$ -a vursaq və bəzi çevrilmələr aparsaq

$$g_{\phi} = \frac{hv}{hk} = \frac{E}{P} = \frac{mc^2}{m g} = \frac{c^2}{g} \quad (3.7)$$

alırıq. (3.6)-dən göründüyü kimi,  $c > g$ , yəni De-Broyl dalğasının faza sürəti işığın boşluqdakı sürətindən böyük olur. Burada heç bir ziddiyyət yoxdur (Eynşteynin nisbilik nəzəriyyəsinə görə təbiətdə işığın boşluqdakı sürətindən böyük sürət ola bilməz), çünki faza sürəti nə həyəcanlanmanın yayılma sürətini, nə də enerjinin daşınma sürətini xarakterizə etmir və ona görə də  $c$ -dən həm kiçik, həm də böyük ola bilər.

2. Qrup sürəti.  $g_{qr} = \frac{dv}{dk}$  olduğundan

$$g_{qr} = \frac{dv}{dk} = \frac{d(hv)}{d(hv)} = \frac{dE}{dp} \quad (3.8)$$

yaza bilərik. Burada  $\frac{dE}{dp} = g$ ,  $dE = F \cdot ds$  və  $F = \frac{dp}{dt}$  olduğunu nəzərə alsaq,

qrup sürəti üçün

$$g_{qr} = g_{his} \quad (3.9)$$

ifadəsini alırıq, yəni De-Broyl dalğasının qrup sürəti qarşı qoyulduğu hissəciyin sürətinə bərabər olur.

3. De-Broyl dalğasının dispersiya qanunu. De-Broyl dalğasının tezliyi ilə onun dalğa vektorunun toplananları arasındakı münasibəti tapaq. Məlumdur ki, Eynşteynin nisbilik nəzəriyyəsinə görə hissəciyin enerjisi ilə impulsu arasındakı

$$\frac{E^2}{c^2} = m_0^2 c^2 + \vec{p}^2 = m_0^2 c^2 + (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

ifadəsində  $E$ -nin  $E=hc\nu$  və  $p_x, p_y, p_z$ -nin  $p_x=hk_x; p_y=hk_y; p_z=hk_z$  qiymətlərini



yazıb, bir sıra dəyişikliklər etsək,

$$\frac{v^2}{c^2} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (3.10)$$

alarıq.

Beləliklə, aydın olur ki, elektronun atomda hərəkəti dalğavi prosesdir və elektronun trayektoriyası anlayışı öz mənasını itirir. Bəs bu anlayış nə zaman məna kəsb edir?

Məlumdur ki, Vilson kamerasında, osilloqrafda və digər cihazlarda hissəciklərin trayektoriyasını əvvəlcədən klassik mexanikaya görə hesablamaq olur və bu trayektoriya müşahidə olunur. Məsələn, Vilson kamerasında elektronun hərəkəti müəyyən iz (trek) qoyur.

Müəyyən şərtlər daxilində (həndəsi optika) işıq da trayektoriya (şüa) boyunca yayılır.

Məlumdur ki, həndəsi optika o zaman tətbiq oluna bilər ki, dalğa vektorunun

$$\Delta k_x \cdot \Delta x \geq 2\pi \quad (3.11)$$

şertini ödəyən  $\Delta k_x$  qeyri-müəyyənliyi  $k_x$ -dən çox kiçik olsun:  $\Delta k_x \ll k_x$ . Başqa sözlə, şüa anlayışı o zaman tətbiq oluna bilər ki, dalğa vektorunun eninə yaygınlığı bu vektorun özündən çox kiçik olsun.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{P}{\hbar} \quad (3.12)$$

ifadəsini (3.11)-də nəzərə alsaq

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h \quad (3.13)$$

olar.

(3.13) ifadəsi 1927-ci ildə V. Heyzenberq tərəfindən tapılmışdır və Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik münasibəti adlanır. Bu münasibətin mənası odur ki, əgər mikrozərrəciyin koordinatı dəqiq ölçülsə ( $\Delta x = 0$ ), onun impulsunun bu koordinata uyğun proeksiyası qeyri-müəyyən qalır ( $\Delta P_x \rightarrow \infty$ ) və əksinə.

Deməli, mikrozərrəciyin hərəkət trayektoriyası anlayışı o zaman məna kəsb edir ki, onun impulsunun hər üç proyeksiyasının təyinindəki qeyri-müəyyənlik impulsun özü ilə müqayisədə çox kiçik olsun:  $\Delta P_x \ll P_x, \Delta P_y \ll P_y, \Delta P_z \ll P_z$

### § 3.2. Kvant mexanikasının yaranması. Şredinger tənliyi

Lui-de-Broylun hipotezi mikrozərrəciklərin hərəkətini təsvir edən dalğa mexanikasının yaranması üçün başlanğıc oldu. Hal-hazırda bu, kvant mexanikası adlanır. 1925-1926-cı illərdə alman alimi V. Heyzenberq və avstriyalı alim E. Şredinger bir-birindən asılı olmayaraq kvant mexanikasının iki variantını təklif etdilər. Sonralar müəyyən edildi ki, hər iki variant eyni nəticələrə gətirir. Lakin Şredingerin təklif etdiyi variant hesablamalar aparmaq üçün daha əlverişli idi. Atom və molekulların quruluşunun müasir nəzəriyyəsi məhz Şredingerin təklif etdiyi kvant mexanikasına əsaslanır. Makrocisimlərin

hərəkətini təsvir edən və Nyuton qanunlarına əsaslanan mexanikanı isə klassik mexanika adlandırırlar.

Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsindən fərqli olaraq kvant mexanikası klassik təsəvvürlərin süni şəkildə kvantlanma qaydaları ilə birləşməsindən ibarət deyildir və daxili ziddiyyəti olmayan bir nəzəriyyədir. Belə ki, kvant mexanikasının tətbiqindən alınan bütün nəticələr təcrübi faktlara tam uyğun gəlir.

Kvant mexanikasının əsasını mikrozərrəciklərin hərəkətini təsvir edən Şredinger tənliyi təşkil edir. Klassik mexanikanın əsasını təşkil edən Nyuton qanunları kimi Şredinger tənliyini də hər hansı daha ümumi müddəalara əsaslanaraq çıxarmaq mümkün deyildir. Bu tənliyi klassik mexanika və optikanın oxşarlığından istifadə etməklə qurmaq olar. Belə ki, dalğa tənliyində  $\lambda$  əvəzinə de-Broyl dalğasının uzunluğunu yazaraq hissəciyin impulsunu tam və potensial enerjinin fərqi ilə ifadə etməklə Şredinger tənliyi alınır.

Məlumdur ki, dalğa – uzunluğu  $\lambda$ , amplitudu  $x_0$  və yayılma sürəti  $\nu$  ilə xarakterizə olunur. Bir ölçülü dalğa üçün

$$y = x_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \quad (3.14)$$

yazmaq olar. Burada  $y$  – rəqs edən kəmiyyətin sıfır qiymətindən meyli,  $2\pi x / \lambda$  isə rəqsin fazası adlanır.

(3.14) ifadəsindən  $y \equiv \psi$  götürsək

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 x_0}{\lambda^2} \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \quad \text{və ya} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 x_0}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (3.15)$$

yaza bilərik. Üçölçülü dalğa üçün (3.15) tənliyi

$$\frac{\partial^2\psi}{dx^2} + \frac{\partial^2\psi}{dy^2} + \frac{\partial^2\psi}{dz^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (3.16)$$

şəklində yazılmalıdır.

Lui-de-Broyl düsturuna əsasən  $\lambda^2 = \frac{h^2}{p^2}$  olduğuna və  $E_k$  kinetik enerji ilə

impuls arasında  $E_k = \frac{p^2}{2m}$  münasibətinə əsasən  $p^2 = 2mE_k = 2m(E-U)$  olduğunu

(3.16)-da nəzərə alsaq

$$\frac{\partial^2\psi}{dx^2} + \frac{\partial^2\psi}{dy^2} + \frac{\partial^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-U)\psi = 0 \quad (3.17)$$

yaza bilərik. Burada  $m$ -mikrozərrəciyin kütləsi,  $E$ -tam enerjisi,  $U$ -potensial enerjisidir.

(3.17) ifadəsi bir zərrəcik üçün Şredinger tənliyidir. Həmin tənliyi adətən

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (3.18)$$

və ya

$$H\psi = E\psi \quad (3.19)$$

şəklində yazırlar. Burada

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x, y, z) \quad (3.20)$$

hissəciyin Hamilton operatoru,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  Laplas operatorudur.

(3.18) ifadəsi stasionar hallar üçün Şredinger tənliyi adlanır. Əgər sistemin halı zaman keçdikcə dəyişirsə, onda Şredinger tənliyinə zaman da daxil olmalıdır.

Şredinger tənliyinin həlli olan  $\psi(x, y, z)$  dəyişən kəmiyyəti dalğa funksiyası adlanır. Dalğa funksiyası ümumi halda kompleks funksiya da ola bilər. Dalğa funksiyasının özü fiziki mənaya malik deyildir. Lakin dalğa funksiyasının modulunun kvadratı fiziki mənə kəsb edir. Belə ki,

$$dW = \psi^* \psi dV = |\psi|^2 dV \quad (3.21)$$

kəmiyyəti baxılan hissəciyin  $dV$  həcm elementində olması ehtimalını təyin edir.

Dalğa funksiyası real fiziki sistemin halını təsvir etdiyindən o, müəyyən təbii şərtləri ödəməlidir. Belə ki, dalğa funksiyası kəsilməz, sonlu və birqiymətli olmalı, dalğa funksiyasının birinci tərtib törəməsi də kəsilməz olmalıdır. Zərrəciyin ola bilmədiyi yerdə (oblastda) dalğa funksiyası sıfıra bərabər götürülməlidir. Məsələn, atomda elektronun hərəkətinə baxılarkən nüvədən sonsuz böyük məsafələrdə  $\psi(x, y, z) = 0$  olmalıdır. Daha sonra  $\psi \psi^* dV = |\psi|^2 dV$  ifadəsi hissəciyin  $dV$  həcmində olma ehtimalı olduğu üçün  $\psi$  funksiyasını elə normallaşdırmaq zəruriyyəti yaranır ki, mütləq olacaq hadisənin ehtimalı vahidə bərabər olsun. Dekart koordinatları  $-\infty$  -dan  $+\infty$  -a qədər dəyişdiklərindən mütləq olacaq hadisə ondan ibarətdir ki, hissəcik bu fəzada ( $-\infty \div +\infty$ ) mütləq haradasa olacaqdır. Onda  $\psi$  funksiyasının normallaşdırma şərti

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dV = 1 \quad (3.22)$$

kimi olacaqdır.

Dalğa funksiyası sıfırdan fərqli ixtiyari sabit vuruq dəqiqliyi ilə təyin olunur. Belə ki, bir-birindən  $A = const$  sabit vuruğu ilə fərqlənən iki  $\psi$  və  $A\psi$  dalğa funksiyaları hissəciyin eyni bir halını xarakterizə edir. Doğrudan da, (3.21) düsturuna görə hər iki dalğa funksiyası hissəciyin müşahidə olunması ehtimalının eyni bir fəza paylanmasına gətirir.

Bundan başqa (3.21) düsturuna əsasən aydın olur ki, əgər baxılan kvant-mexaniki sistem bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan hissələrdən ibarətdirsə, belə sistemin tam dalğa funksiyası ayrı-ayrı hissələrin dalğa funksiyalarının hasilinə bərabərdir.

Atom və molekulların quruluşunun kvantmexaniki öyrənilməsi Şredinger tənliyinin yuxarıda göstərilən xassələri ödəyən  $\psi$  həllinin və  $E$  enerjisinin qiymətlərinin tapılmasından ibarətdir. Bu işə riyazi baxımdan kifayət qədər mürəkkəb məsələdir.

## IV FƏSİL. Atomların quruluşunun kvantmexaniki izahı

### § 4.1. Kvant mexanikası baxımından hidrogen atomunun quruluşu

Ümumilik naminə hidrogenəbənzər atomları nəzərdən keçirəcəyik. Hidrogenəbənzər atom  $Z|e|$  yüklü nüvədən (hidrogen atomu üçün  $Z=1$ ) və bir elektrondan ibarət dayanıqlı sistemdir. Bu sistem nüvəyə çox yaxın yerləşən kütlə mərkəzi ətrafında hərəkət edir. Lakin nüvənin kütləsi elektronun kütləsindən çox böyük olduğuna görə (hidrogen atomunda - 2000 dəfə) belə hesab etmək olar ki, kütlə mərkəzi nüvə ilə üst-üstə düşür; yəni nüvə sükunətdədir, elektron isə onun ətrafında hərəkət edir.

Nüvə ilə elektron arasındakı qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi

$$u(r) = -\frac{ze^2}{r} \quad (4.1)$$

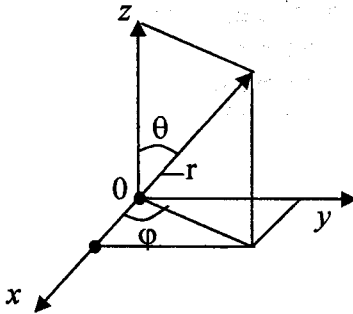
düsturu ilə təyin olunur. Burada  $Z|e|$  nüvənin,  $e$  - elektronun yükü,  $r$  - elektronun nüvədən olan məsafəsidir.

Hidrogenəbənzər atom üçün Şredinger tənliyi

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi \quad (4.2)$$

kimi olar. Bu tənliyi həll etmək üçün elektronun  $x, y, z$  dekart koordinatlarından  $r, \theta, \varphi$  sferik koordinatlarına keçmək əlverişlidir (şəkil 4.1). Çünki atom sferik simmetriyaya malikdir.

Koordinat başlanğıcını atomun nüvəsində götürsək, bu koordinatlar arasında əlaqə aşağıdakı düsturlarla müəyyən edilir:



Şəkil 4.1

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \cos \varphi &= \frac{x}{r} \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi & \sin \theta \sin \varphi &= \frac{y}{r} \\ z &= r \cos \theta & \sin \theta &= \frac{z}{r} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

(4.3)-dən istifadə edərək (4.2)-də sferik koordinatlara keçsək, həlli böyük riyazi çətinliklərlə əlaqədar olan aşağıdakı tənlik alınır:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \\ &+ \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{\varphi^2 r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Ona görə də biz yalnız bu tənliyin həllinin son nəticələrini göstərməklə kifayətlənəcəyik.

Hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyinin sferik koordinatlarda həlli zamanı elektronun dalğa funksiyası üçün

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) S_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (4.5)$$

enerjisi üçün isə

$$E_n = -\frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (4.6)$$

ifadəsi alınır.

Göründüyü kimi, (4.6) ifadəsi Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsindən hidrogenəbənzər atomda elektronun enerjisi üçün alınan ifadə ilə üst-üstə düşür.

(4.5) ifadəsi ilə təyin olunan  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$  hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyası,  $R_{nl}(r)$  – radial hissə,  $S_{lm_l}(\theta, \varphi)$  - sferik hissə adlanır. Bu funksiyaların ifadələrinə daxil olan  $n, l$  və  $m_l$  kəmiyyətləri uyğun olaraq baş, orbital və maqnit kvant ədədləri adlanır. Qeyd edək ki, bu kvant ədədləri, dalğa funksiyasının ödəməli olduğu təbii şərtlərə uyğun olaraq, nüvənin yaratdığı mərkəzi sahədə hərəkət edən elektronun tam enerjisinin, impuls momentinin və impuls momentinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyasının saxlanması ifadəsi kimi meydana çıxır. Həm də Şredinger tənliyinin həlli zamanı riyazi olaraq alınır ki,  $n, l$ , və  $m_l$  kvant ədədləri bir-biri ilə qarşılıqlı sürətdə əlaqədar olmaqla aşağıdakı tam qiymətləri alır:  $n=1,2,3,\dots,\infty$ ; baş kvant ədədinin verilmiş  $n$  qiymətində  $l=0,1,2,\dots,n-1$ ; orbital kvant ədədinin verilmiş  $l$  qiymətində  $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ , yəni  $2l+1$  sayda qiymət.

Məsələn,

$$n=2$$

$$l=0,1;$$

$$l=0; m=0;$$

$$l=1; m_l = -1, 0, 1.$$

Hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyasının  $R_{nl}(r)$  radial hissəsinin və bucaqdan asılı  $S_{lm_l}(\theta, \varphi)$  – hissəsinin bəzi ilkin ifadələri 4.1 və 4.2 cədvəllərində göstərilmişdir.

Cədvəldəki bütün funksiyalar  $\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}$  kəmiyyətinə vurulmalıdır. Burada

$$\rho = \frac{2z}{na_0} \cdot z, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \text{ kimi işarə olunmuşlar.}$$

Beləliklə, məlum olur ki, hər bar  $E_n$ -ə ( $E_1$ -dən başqa)  $l$  və  $m_l$ -nin qiymətləri ilə fərqlənən bir neçə dalğa funksiyası ( $\psi_{nlm_l}$ ) uyğun gəlir. Bu o deməkdir ki,

Cədvəl 4.1. Hidrogenəbənzər atomların radial dalğa funksiyaları  $R_{nl}(\rho)$

$n$	$l$	$R_{nl}(\rho)$
1	0	$2e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}}(4\rho-\rho^2)e^{-\rho/2}$
3	2	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\rho^2 e^{-\rho/2}$

Cədvəl 4.2. Sferik funksiyaların  $S_{lm}(\theta, \varphi)$  bezi ilkin ifadələri.

$l$	$m_l$	$S_{lm}(\theta, \varphi)$		İşarə
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$S$
1	1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$	$P_x$
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$	$P_y$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$	$P_z$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2)$	$d_{x^2-y^2}$
2	1	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{xz}{r^2}$	$d_{xz}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2)$	$d_{z^2}$
2	-1	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{yz}{r^2}$	$d_{yz}$
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{xy}{r^2}$	$d_{xy}$

Cədvəl 4.3.

$E_n$ enerji səviyyələri	dalğa funksiyaları $\psi_{n, \ell, m_\ell}$	Kvant ədədlərinin qiymətləri		
		$n$	$\ell$	$m_\ell$
$E_1$	$\psi_{1,0,0}$	1	0	0
$E_2$	$\psi_{2,0,0}$	2	0	0
	$\psi_{2,1,-1}$	2	1	-1
	$\psi_{2,1,0}$	2	1	0
	$\psi_{2,1,+1}$	2	1	+1
$E_3$	$\psi_{3,0,0}$	3	0	0
	$\psi_{3,1,-1}$	3	1	-1
	$\psi_{3,1,0}$	3	1	0
	$\psi_{3,1,+1}$	3	1	+1
	$\psi_{3,2,-2}$	3	2	-2
	$\psi_{3,2,-1}$	3	2	-1
	$\psi_{3,2,0}$	3	2	0
	$\psi_{3,2,+1}$	3	2	+1
	$\psi_{3,2,+2}$	3	2	+2

hidrogen atomu bir neçə müxtəlif hallarda eyni enerjiyə malik ola bilər. Bu hadisə cırlaşma adlanır. Eyni enerjiyə malik olan halların sayı isə cırlaşmanın dərəcəsini göstərir.  $n$ -nin verilmiş qiymətində  $\ell$  və  $m_\ell$  - nin mümkün olan qiymətlərini bilərək asanlıqla cırlaşmanın dərəcəsini hesablamaq olar:

$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$ . 4.3 cədvəlində birinci üç enerji səviyyəsinə uyğun hallar göstərilmişdir.

## § 4.2. Elektronun spini

Hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyinin həllinə daxil olan  $n, l$  və  $m_l$  kvant ədədləri atomlarda elektronun hərəkətini tam təsvir etmir. Atomların spektrlərinin öyrənilməsi və digər tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edildi ki, elektron dörd sərbəstlik dərəcəsinə malikdir və onun dördüncü kvant ədədi olmalıdır. İlk əvvəl fərz etdilər ki, elektron öz oxu ətrafında fırlanır və bunun sayəsində də məxsusi impuls momentinə malikdir. Elektronun bu hərəkəti spin adlandırıldı. Lakin «elektron öz oxu ətrafında fırlanır» ifadəsini yalnız belə başa düşmək lazımdır ki, elektron məxsusi impuls momentinə malikdir. Elektronun öz oxu ətrafında fırlanan yüklü kürecik kimi təsəvvür etmək olmaz.

Doğrudan da, elektrodinamika qanunlarına əsaslanaraq belə kürəciyin üzərindəki nöqtələrin sürətini hesablasaq, işıq sürətindən böyük qiymət alınar. Mikrozərrəciklərin digər xassələri kimi spini də hər hansı makroskopik anlayışlardan istifadə edən müəyyən əyani modelə əlaqələndirmək prinsipcə mümkün deyildir. Spinin heç bir klassik analoqu yoxdur və onu klassik fizika təsəvvürlərinə əsaslanaraq başa düşmək olmaz. Belə ki, spin də elektronun yükü və kütləsi kimi fundamental daxili xassədir.

Təcrübi tədqiqatlar göstərdi ki, elektronun məxsusi impuls momentinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyası  $+\hbar/2, -\hbar/2$  qiymətləri ala bilər. Beləliklə, elektronun spin maqnit kvant ədədi  $m_s$  yalnız iki qiymət ala bilər:  $+1/2$  və  $-1/2$ . Göründüyü kimi, bu kvant ədədinin də qiymətləri bir-birindən vahid qədər fərqlənir.  $m_s$  çox zaman, sadəcə olaraq, spin kvant ədədi adlanır. Elektronun spin momenti  $s$  kvant ədədi ilə işarə olunur:  $s = 1/2$ . Onda kvant mexanikasının təsəvvürlərinə əsasən elektronun məxsusi momenti (spin momenti)

$$M_{\text{məxsusi}} = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (4.7)$$

olar.

Qeyd edək ki, sonralar Dirak nəzəri olaraq isbat etdi ki, elektron doğrudan da spinə malikdir.

Dörd kvant ədədi  $n, l, m_l$  və  $m_s$  elektronun atomda hərəkətini tamamilə təsvir edir.

Elektronun spinə malik olmasını dalğa funksiyasının ifadəsində xüsusi spin vuruğu ilə nəzərə alırlar.

### § 4.3. Mürəkkəb atomların elektron quruluşunun kvant-mexaniki öyrənilməsi. Sərbəst elektronlar modeli

Maddələr molekulardan və atomlardan təşkil olunmuşdur. Ona görə də maddənin quruluşunu öyrənmək üçün hər şeydən əvvəl, yəqin ki, atomların və molekulaların quruluşunu öyrənmək lazımdır. Atom və molekulaların quruluşunun müasir nəzəriyyəsi isə kvant mexanikasına əsaslanır. Kvant mexanikasının əsas tənliyi olan Şredinger tənliyi isə, məlum olduğu kimi, yalnız hidrogenəbənzər atomlar üçün dəqiq həll olunur. İki və daha çox elektronu olan atomlar üçün bu tənlikdə dəyişənlər ayrılmağına görə onun dəqiq həllini tapmaq qeyri-mümkündür. Ona görə də həmin tənliyi həll etmək üçün müxtəlif təqribi üsullardan istifadə olunur. Bu üsullardan ən geniş tətbiq olunanı və daha yaxşı nəticə verəni Xartri-Fokun öz-özünə qərarlaşmış sahə metodudur. Atom üçün bu metod mərkəzi sahə yaxınlaşmasına əsaslanmışdır.

Potensialı mərkəz adlanan nöqtədən olan məsafədən asılı sahəyə mərkəzi sahə deyilir. Məsələn, hidrogenəbənzər atomlarda nüvənin yaratdığı Kulon



sahəsi mərkəzi sahədir:  $U(r) = -\frac{ze^2}{r}$ . Lakin çoxelektronlu atomlarda nüvə ilə

elektronlar arasındakı Kulon qarşılıqlı təsirindən başqa, həm də elektronlar arasında qarşılıqlı təsir mövcud olduğuna görə hər bir elektrona təsir edən xarici sahə mərkəzi sahə olmur. Lakin ilkin yaxınlaşmada belə hesab etmək olar ki, çoxelektronlu atomda hər bir elektron nüvənin yerdə qalan digər elektronlar tərəfindən ekranlaşdırılmış mərkəzi sahəsində hərəkət edir. Bu fərziyyə ona gətirir ki, atomda hər bir elektron, digər elektronlardan asılı olmayaraq, müəyyən effektiv  $U(r)$  mərkəzi sahəsində hərəkət edir. Belə fərziyyəyə əsaslanmış model sərbəst (asılı olmayan) elektronlar modeli, bielektronlu yaxınlaşma və ya mərkəzi sahə yaxınlaşması adlanır.

Beləliklə, mərkəzi sahə yaxınlaşmasında çoxelektronlu atomda hər bir elektron üçün Şredinger tənliyi

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(x, y, z) = \varepsilon \psi(x, y, z) \quad (4.8)$$

şəklində olur.

(4.8) tənliyi zahirən hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyinə oxşasa da, ondan ciddi şəkildə fərqlənir. Bu fərq ondan ibarətdir ki, hidrogenəbənzər atomlar üçün  $U(r)$  funksiyasının aşkar şəkli məlum olduğu halda, (4.8) tənliyinə daxil olan  $U(r)$  kəmiyyətinin ifadəsi məlum deyildir. Lakin buna baxmayaraq (4.8) tənliyini də, hidrogenəbənzər atomlar üçün olduğu kimi, dəyişənləri ayırmaq üsulu ilə həll etmək mümkündür.

Belə ki, sferik koordinatlarda (4.8) tənliyinin həlli

$$U_{n\ell m_\ell}(r\theta\varphi) = P_{n\ell}(r) S_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (4.9)$$

düsturu ilə verilir. Burada  $P_{n\ell}(r)$  funksiyası aşağıdakı iki tərtibli diferensial tənliyin həllindən tapılmalıdır:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dP_{n\ell}}{dr} \right) + \left[ U(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] P_{n\ell}(r) = E_{n\ell} P_{n\ell}(r) \quad (4.10)$$

Beləliklə, mərkəzi sahə yaxınlaşmasında atomda hər bir elektronun dalğa funksiyası (4.9) ifadəsi ilə təyin olunur.

Bu funksiyanın bucaqdan asılı hissəsi hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyalarının bucaqdan asılı hissəsinin eynidir. Lakin radial hissə haqqında bunu demək olmaz. Belə ki, hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyasının radial hissəsinin  $R_{n\ell}(r)$  ifadəsi aşkar şəkildə məlum olduğu halda  $P_{n\ell}(r)$  funksiyasının ifadəsi məlum deyildir. (4.10) tənliyindən görüldüyü kimi  $P_{n\ell}(r)$  funksiyasının ifadəsini tapmaq üçün  $U(r)$  kəmiyyətinin aşkar ifadəsi məlum olmalıdır, yəni  $P_{n\ell}(r)$  funksiyası  $U(r)$  potensialından asılıdır.

(4.9) funksiyasının bucaqdan asılı hissəsi mərkəzi sahənin  $U(r)$  potensialından asılı deyildir. Ona görə də atomların dalğa funksiyasının bucaqdan asılı hissəsi ilə əlaqədar olan xassələrini (4.10) tənliyini həll etmədən də öyrənmək olar.

Atom daxilində elektronun halını təsvir edən (4.9) dalğa funksiyasına atom orbitalı (AO) deyilir. Elektron müəyyən atom orbitalında yerləşmişdir dedikdə bunu belə başa düşmək lazımdır ki, bu elektronun halı uyğun Şredinger tənliyinin həllindən alınan dalğa funksiyası ilə təsvir olunur.

Elektronun spinini də nəzərə almaq üçün (4.9) düsturu ilə təyin olunan atom orbitalının  $U_{m_s}(\sigma)$  spin funksiyasına hasilini götürmək lazımdır:

$$U_{n\ell m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi, \sigma) = U_{n\ell m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) U_{m_s}(\sigma) \quad (4.11)$$

(4.11) düsturu ilə təyin olunan  $U_{n\ell m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi, \sigma)$  funksiyası atom spin orbitalı (ASO) adlanır.

$U_{m_s}(\sigma)$  spin funksiyası aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$U_{m_s}(\sigma) = \begin{cases} 1 & \sigma = m_s \quad \text{olduqda} \\ 0 & \sigma \neq m_s \quad \text{olduqda} \end{cases} \quad (4.12)$$

$\sigma$ -spin koordinatıdır və fəza koordinatlarından fərqli olaraq diskret qiymətlər alır:  $\sigma = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ . Məhz buna görə də fəza koordinatlarına görə inteqrallama, spin koordinatlarına görə isə cəmləmə aparılır.

Spin funksiyaları aşağıdakı ortonormallıq şərtini ödəyir:

$$\sum_{\sigma=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} U_{m_s}(\sigma) U_{m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s} \quad (4.13)$$

Atom orbitalları, onların radial və sferik hissələri ortonormallıq şərtini ödəyir

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} U_{n\ell m_s}(r\theta\varphi) U_{n'\ell' m'_s}(r\theta\varphi) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_s m'_s} \quad (4.14)$$

$$\int_0^{\infty} P_{n\ell}(r) P_{n'\ell}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (4.15)$$

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} S_{\ell m_s}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'_s}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_s m'_s} \quad (4.16)$$

Beləliklə, mərkəzi sahə yaxınlaşmasında atomda hər bir elektronun halı dörd dənə kvant ədədi ilə xarakterizə olunur.

#### § 4.4. Atomlarda elektronların kvant ədədləri

Məlumdur ki, mərkəzi sahə yaxınlaşmasında atomda hər bir elektronun halı atom spin-orbitalı adlanan dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Atom spin-orbitalının ifadəsinə dörd kvant ədədi daxildir və ona görə də belə demək olar ki, elektronun halı bu kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Bu isə o deməkdir ki, həmin kvant ədədləri atomda elektronun özünü necə aparmasını xarakterizə edir. Bu xarakteristikalar isə maddələrin xassələrini və kimyəvi rəbitənin təbiətini başa düşmək üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Məhz buna görə də kvant ədədlərinin hər birini ayrıca nəzərdən keçirək.

**Baş kvant ədədi.** Hidrogenəbənzər atomlarda elektronun enerjisi yalnız  $n$  kvant ədədi ilə təyin olunur və ona görə də  $n$ -baş kvant ədədi adlanır.

Çoxelektronlu atomlarda elektron təkcə nüvənin deyil, həm də digər elektronların sahəsində hərəkət edir. Bunun nəticəsində isə elektronun enerjisi həm də  $\ell$  kvant ədədindən asılı olur. Belə ki,  $n$  kvant ədədinin verilmiş qiymətində  $\ell$  kvant ədədinin mümkün olan müxtəlif qiymətlərinə elektronun müxtəlif enerjisi uyğun gəlir. Məhz buna görə də deyirlər ki, çoxelektronlu atomlarda, hidrogenəbənzər atomlardan fərqli olaraq, hər bir elektronun enerjisi  $n$  və  $\ell$  kvant ədədlərindən asılıdır. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə elektron atomda nüvədən ixtiyari məsafədə yerləşə bilər. Ona görə də atomda elektron buludunun radial paylanma sıxlığını  $\rho_{nl}(r)$  bilərək elektronun nüvədən olan  $r_{or}$  orta məsafəsini tapmaq olar:

$$r_{op} = \int_0^{\infty} \rho_{nl}(r) r dr = \int_0^{\infty} [P_{nl}(r)]^2 r^3 dr \quad (4.17)$$

$r_{op}$  kəmiyyəti atom orbitalının ölçülərini xarakterizə edir.

Hidrogenəbənzər atomlar üçün  $P_{nl}(r)$  funksiyasının aşkar ifadəsi məlum olduğundan (14.1) inteqralını hesablamaq mümkündür:

$$r_{op} = \frac{a_0 n^2}{z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (4.18)$$

(4.18) ifadəsindən görüldüyü kimi,  $r_{op}$  kəmiyyəti  $n^2$  ilə mütənasibdir. Beləliklə, deyə bilərik ki, baş kvant ədədi atom orbitalının (və deməli, elektron buludunun) ölçüsünü təyin edir, yəni baş kvant ədədi böyük olan elektron üçün atom orbitalının ölçüləri də böyük olur.

Qeyd edək ki, hidrogen atomunda elektronun yerləşməsi ehtimalının maksimum qiyməti  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$  və s. hallar üçün, gözlənilmədiyi kimi, uyğun Bor orbitinin radiusu ilə üst-üstə düşür.

Beləliklə, baş kvant ədədi atomda elektronun enerjisini və atom orbitalının (elektron buludunun) ölçüsünü təyin edir.

**Orbital kvant ədədi.**  $\ell$  kvant ədədi nüvə ətrafında orbital hərəkət zamanı elektronun impuls momentini

$$M_\ell = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (4.19)$$

ifadəsi ilə təyin etdiyindən orbital kvant ədədi adlanır.

Orbital kvant ədədi elektronun impuls momentindən başqa həm də elektron buludunun formasını müəyyən edir. Belə ki, məsələn,  $\ell=0$  olduqda elektron buludu sfera,  $\ell=1$  olduqda qantel,  $\ell=2$  olduqda dördyarpaqlı gül formasında olur.

Deməli, orbital kvant ədədi  $\ell$  atomda elektronun impuls momentini və elektron buludunun formasını müəyyən edir.

**Maqnit kvant ədədi.** Məlumdur ki, impuls momenti vektorial kəmiyyətdir. (4.19) düsturuna əsasən atomda elektronun orbital impuls momenti diskret qiymət aldığından onun fəzada istiqaməti də ixtiyari ola bilməz. Başqa sözlə, elektronun orbital momenti müəyyən seçilmiş istiqamətlərdə yönələ bilər. (Kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə elektronun orbital momentinin yalnız bir ox üzrə proyeksiyası tapıla bilər. Digər proyeksiyaların tapılması qeyri-müəyyənlik münasibətlərinə görə mümkün deyildir. Əgər orbital momentin proyeksiyalarının üçünü də bilsək, onda elektronun trayektoriyasını bilmiş olarıq). Adətən üstün istiqamət olaraq xarici maqnit sahəsinin istiqamətini götürürlər və z oxunu bu istiqamətdə yönəldirlər.  $m_\ell$  kvant ədədi elektronun orbital momentinin xarici maqnit sahəsinin istiqaməti (üstün istiqamət) üzrə proyeksiyasını

$$M_z = \hbar m_\ell \quad (4.20)$$

ifadəsi ilə təyin etdiyindən maqnit kvant ədədi adlanır.

Maqnit kvant ədədi elektronun orbital momentinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyasından başqa həm də elektron buludunun fəzada yönəlməsini müəyyən edir. Belə ki, məsələn,  $\ell=1$  olduqda,  $m_\ell=1$  qiymətində qantel  $x$  oxu boyunca,  $m_\ell=-1$  qiymətində  $y$  oxu boyunca,  $m_\ell=0$  qiymətində isə  $z$  oxu boyunca yönəlmiş olur.

Deməli, maqnit kvant ədədi atomda elektronun orbital momentinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyasını və elektron buludunun fəzada yönəlməsini müəyyən edir.

**Spin kvant ədədi.** Spin kvant ədədi  $m_s$  elektronun spinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyasını müəyyən edir:

$$(M_s)_z = \hbar m_s$$

#### § 4.5. Atomlarda elektronların halları

Atomlarda elektronların halları onların kvant ədədlərindən istifadə etməklə təsvir olunur. Belə ki, elektronların halları ümumi şəkildə  $(n \ell m_\ell)$  kimi işarə olunur. Bu zaman  $n$  və  $m_\ell$  kvant ədədləri rəqəmlə,  $\ell$ -kvant ədədi isə latın əlifbasının kiçik hərfləri ilə aşağıdakı kimi göstərilir.

$\ell =$	0,	1,	2,	3,	4, ...
	s	p	d	f	g ...

Məsələn,  $n=2$  olduqda  $\ell=0$ ,  $m_\ell=0$  halı  $2s_0$ ,  $\ell=1$ ,  $m_\ell=1, 0, -1$  halları isə uyğun olaraq,  $2p_1$ ,  $2p_0$ ,  $2p_{-1}$  kimi göstərilir. s hallar üçün  $\ell=0$ ,  $m_\ell=0$  olduğundan bu halları işarə edərkən  $m_1$  maqnit kvant ədədinin qiymətini yazmırlar:  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ ,  $4s$  və s.

Çox zaman atomlarda elektronların hallarını (və deməli, atom orbitallarını) işarə etmək üçün ədəbiyyatda  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  və s. kimi simvoldardan istifadə edilir. Belə işarələnmənin mahiyyəti (4.3) düsturlarından və (4.2) cədvəlindən aydın olur. Belə ki, bucaqdan asılı hissəsi  $S_{00}(\theta, \varphi)$  funksiyası olan atom orbitalı  $ns$  kimi, bucaqdan asılı hissəsi  $S_{11}(\theta, \varphi)$  funksiyası olan atom orbitalı  $np_x$  kimi və s. işarə olunur. Burada  $n$ -uyğun baş kvant ədədidir. Deməli, atom orbitalının işarəsi üçün işlədilən yuxarıda göstərilən simvollar əslində  $\ell$  və  $m_\ell$  kvant ədədlərinin qiyməti ilə təyin olunur. Bu cür işarələmə qaydası 4.4 cədvəlində göstərilmişdir.

Cədvəl 4.4. Atomlarda elektronların hallarının (atom orbitallarının) işarələnməsi.

$\ell$	$m_\ell$	AO iş-si	$\ell$	$m_\ell$	AO iş-si
0	0	$ns$	2	2	$nd_{x^2-y^2}$
1	1	$np_x$	2	1	$nd_{xz}$
1	-1	$np_y$	2	0	$nd_{z^2}$
1	0	$np_z$	2	-1	$nd_{yz}$
			2	-2	$nd_{xy}$

#### § 4.6. Atom orbitallarının elektron buludu şəklində göstərilməsi

Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsinə görə elektron atomda tamamilə müəyyən orbitlər üzrə hərəkət edir. Bundan fərqli olaraq kvant mexanikası göstərir ki, elektron atomun daxilində istənilən nöqtədə ola bilər. Lakin elektronun atom daxilində müxtəlif oblastlarda olması ehtimalı müxtəlifdir. Belə ki, əgər biz atomda elektronu müşahidə edə bilsəydik, onda görərdik ki, bəzi yerlərdə o tez-tez, bəzi yerlərdə isə seyrək (gec-gec) olur.

Məhz buna görə də, müasir təsəvvürlərə uyğun olaraq əyanilik üçün elektronun atomda nüvənin ətrafında bulud şəklində paylandığını qəbul etmək təbiidir. Elektron buludu anlayışı da bununla əlaqədar olaraq meydana çıxır. Aydındır ki, hər bir həcm elementində elektron buludunun sıxlığı elektronun həmin həcm elementində olması ehtimalı ilə, yəni atom orbitalının modulunun

kvadratı  $|U_{nlm_\ell}|^2$  ilə düz mütənasib olacaqdır:

$$dW_{nlm_l} = |U_{nlm_l}(r\theta\varphi)|^2 dV \quad (4.20)$$

burada  $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$  - sferik koordinatlarda həcm elementidir.

Elektron buludunun paylanması qrafik təsvir etmək üçün müxtəlif üsullar vardır.

Biz əvvəlcə elektron buludunun radial paylanmasını nəzərdən keçirək. Bu məqsədlə (4.20) ifadəsini  $\theta$  və  $\varphi$  üzrə inteqrallayaq. Bu zaman yalnız  $r$  məsafəsindən asılılıq qalır ki, bu asılılıq da  $\rho_{nl}(r)$  funksiyası ilə təyin olunur:

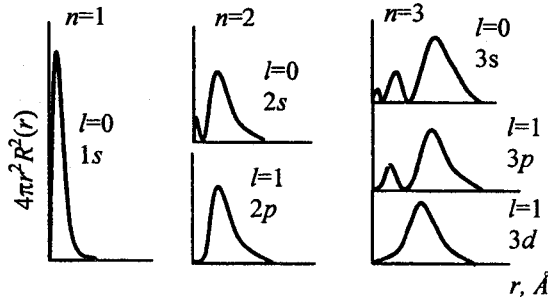
$$dW_{nl}(r) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} dW_{nlm_l}(r\theta\varphi) = |P_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (4.21)$$

Buradan elektron buludunun radial sıxlığı üçün

$$\rho_{nl}(r) = \frac{dW_{nl}(r)}{dr} = |P_{nl}(r)|^2 r^2 \quad (4.22)$$

ifadəsini alırıq.

Şəkil 4.2-də hidrogen atomunda müxtəlif hallar üçün elektron buludunun sıxlığının radial paylanması əyriləri göstərilmişdir. Bu məqsədlə hidrogen atomu üçün (4.22) ifadəsi ilə təyin olunan  $\rho_{nl}(r)$  funksiyasının həmin hallar üçün  $r$ -dən asılılıq qrafiki qurulmuşdur.



Şəkil 4.2. Hidrogen atomunun müxtəlif halları üçün elektron buludunun sıxlığının radial paylanması əyriləri.

Aydındır ki, elektron buludunun sıxlığının radial paylanma əyrilərini qurmaq üçün atom orbitalının radial hissəsinin aşkar ifadəsini bilmək lazımdır.

Elektron buludunun formasını əsasən atom orbitalının bucaqdan asılı hissəsi olan  $S_{lm_l}(\theta, \varphi)$  funksiyası təyin edir. Belə ki, elektron buludunun sıxlığının bucaqdan asılı olaraq paylanmasını müəyyən etmək üçün (4.20) ifadəsini  $r$  üzrə inteqrallamaq lazımdır:

$$dW_{lm_l}(\theta, \varphi) = \int_0^{\infty} dW_{nlm_l}(r\theta\varphi) = [S_{lm_l}(\theta, \varphi)]^2 d\Omega \quad (4.23)$$

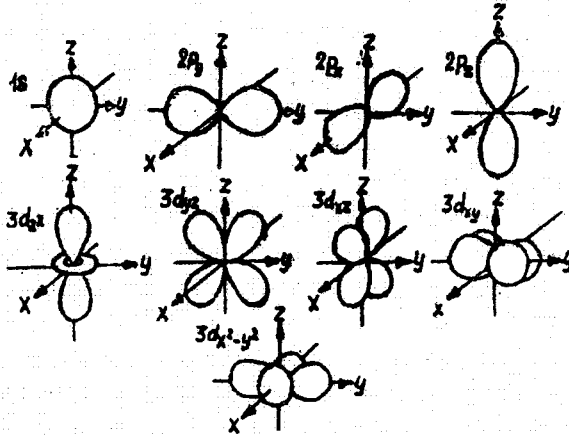
Buradan elektron buludunun bucaq sıxlığı üçün

$$\rho_{l m_l}(\theta, \varphi) = \frac{dW_{l m_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = [S_{l m_l}(\theta, \varphi)]^2 \quad (4.24)$$

ifadəsini alırıq.

Elektron buludunun bucaq sıxlığını qrafik təsvir etmək üçün polyar diaqramlar üsulundan istifadə olunur. Polyar diaqramları qurmaq üçün atomun nüvəsində yerləşən koordinat başlanğıcından bütün istiqamətlərdə  $[S_{l m_l}(\theta, \varphi)]^2$  funksiyanın qiyməti ilə mütənasib olan düz xətt parçaları keçirirlər. Bu düz xətt parçalarının ucları müəyyən səth əmələ gətirir ki, bu səthin də forması uyğun atom orbitalının elektron buludunun formasını göstərir.

Şəkil 4.3-də müxtəlif hallar üçün atomlarda elektron buludlarının forması göstərilmişdir (bu şəkli 4.2 cədvəli ilə müqayisə etmək daha əlverişlidir).



Şəkil 4.3. Müxtəlif hallar üçün atomlarda elektron buludlarının forması

Atom orbitalarına uyğun elektron buludlarının formasını bilmək kimyəvi rabitələrin yaranması səbəblərini və həm də kimyəvi rabitələrin xüsusiyyətlərini başa düşmək və deməli, maddənin quruluşunu izah etmək üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

#### § 4.7. Atomların elektron təbəqələri və elektron konfigurasiyası

Məlumdur ki, hidrogenəbənzər atomlarda elektronun enerjisi yalnız  $n$  baş kvant ədədindən asılı olduğu halda dalğa funksiyası  $n$ ,  $\ell$  və  $m_\ell$  kvant ədədlərindən asılıdır. Bu o deməkdir ki, enerjinin eyni bir  $E_n$  qiymətinə hidrogenəbənzər atomda bir-birindən  $\ell$  və  $m_\ell$  kvant ədədlərinin mümkün olan qiymətləri ilə fərqlənən bir neçə dalğa funksiyası uyğun gəlir. Başqa sözlə, hidrogenəbənzər atomlarda elektronun halları  $n$  baş kvant ədədinin verilmiş qiymətində  $\ell$  və  $m_\ell$  kvant ədədlərinə nəzərən cırlaşmışdır. §4.2-də göstərilirdi

kimi enerjinin verilmiş qiymətinə uyğun gələn müxtəlif halların (yəni dalğa funksiyalarının) sayına bu enerji səviyyəsinin cırlaşma tərtibi deyilir. Hidroge-nəbənzər atomlarda hər bir  $E_n$  səviyyəsinin cırlaşma tərtibi

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (4.25)$$

olar.

Çoxelektronlu atomlarda isə mərkəzi sahə yaxınlaşmasında hər bir elektro-nun halı (atom orbitali) dörd kvant ədədi  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  və  $m_s$  ilə xarakterizə olunur, enerjisi isə yalnız  $n$  baş və  $\ell$  orbital kvant ədədlərindən asılıdır;  $m_\ell$  və  $m_s$  kvant ədədlərindən asılı deyildir.  $n$  və  $\ell$  kvant ədədlərinin verilmiş qiymətində bir-birindən  $m_\ell$  və  $m_s$  kvant ədədləri ilə fərqlənən  $2(2\ell + 1)$  sayda hallar çoxluğu mövcuddur ki, bunların da hamısı eyni enerjiyə uyğun gəlir. Başqa sözlə, çox-elektronlu atomlarda mərkəzi sahə yaxınlaşmasında, hər bir elektronun  $E_{n\ell}$  enerji səviyyəsi  $m_\ell$  və  $m_s$  kvant ədədlərinə görə  $2(2\ell + 1)$  tərtibdən cırlaşmışdır.

Atomda eyni enerjili hallar ekvivalent hallar adlanır. Enerjinin eyni bir  $E_{n\ell}$  qiymətinə uyğun gələn  $2(2\ell + 1)$  sayda ekvivalent hallar çoxluğuna elektron tə-bəqəsi deyilir. Tərifə görə atomlarda  $1s, 2s, 3s, \dots; 2p, 3p, 4p, \dots; 3d, 4d, 5d, \dots$  və s. elektron təbəqələri olmalıdır.

Hər bir elektron təbəqəsində ən çoxu  $2(2\ell + 1)$  sayda elektron yerləşə bilər.

4.5 cədvəlində müxtəlif təbəqələrdə yerləşə biləcək elektronların maksimum sayı göstərilmişdir.

Cədvəl 4.5

Təbəqə	$\ell$	Təbəqədəki elektronların maksimal sayı $2(2\ell + 1)$
$ns$	0	2
$np$	1	6
$nd$	2	10
$nf$	3	14
$ng$	4	18

Əgər təbəqədəki  $2(2\ell + 1)$  sayda halın hamısı elektronlar tərəfindən tutulmuşdursa, belə təbəqə qapalı, əks halda isə açıq elektron təbəqəsi adlanır.

Təbəqədəki elektronların sayı təbəqənin işarəsinin sağ tərəfində yuxarı in-deks kimi yazılır:  $n\ell^1$ . Məsələn,  $1s^2, 2p^3, 3d^4, 4f^{12}$  və s.

Atomda eyni zamanda bir neçə təbəqədə elektronlar yerləşə bilər. Atomun elektronlar yerləşən elektron təbəqələri çoxluğuna bu atomun elektron konfi-qurasiyası deyilir. Məsələn, azot atomunun əsas halının elektron konfiqura-siyası  $1s^2 2s^2 2p^3$  kimidir. Hər bir atom üçün prinsipcə sonsuz sayda elektron konfiqurasiyası mümkündür ki, bunlardan biri əsas hala aiddir.



## § 4.8 Pauli prinsipi

Atomda mümkün olan hallarda elektronları yerləşdirərkən Pauli prinsipindən istifadə edilir.

Kvant mexanikası yaranmamışdan qabaq, 1924-cü ildə, çoxlu sayda təcrübə faktlarına əsaslanaraq, Pauli aşağıdakı prinsipi təklif etmişdir: atomda eyni halda iki elektron ola bilməz.

Kvant mexanikasında da bu prinsip özünü doğruldur: atomda kvant ədədlərinin dördü də eyni olan iki elektron ola bilməz.

Pauli prinsipini daha ümumi şəkildə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: iki elektronun buludu eynidirsə, onların spinləri antiparalel olmalıdır. Pauli prinsipinin belə ifadəsi onun molekulalarda və kristallarda da tətbiqinin mümkün olmasını göstərir.

Makroskopik iki küre götürüb nömrələsək (1,2), həm toqquşmadan əvvəl, həm də toqquşmadan sonra onların harada olduqlarını tam dəqiqliklə müəyyən edə bilərik. Lakin mikrohissəciklər bir-birilərinin eynidirlər (məsələn, iki elektron) və onların yerlərini dəyişsək sistemin halı, fiziki və kimyəvi xassələri dəyişmir. Əgər biz hər hansı  $t=0$  anında hər bir elektronu toqquşmadan əvvəl ayrılıqda lokallaşdırsaq belə, toqquşmadan sonrakı anda bu hissəciklərin hərəkətlərini xarakterizə edən dalğa paketləri yayılaraq bir-birini örtəcək və onları seçmək imkanından məhrum olacağıq.

$\psi$  funksiyasına təsir etdikdə elektronların yerini dəyişən  $\hat{f}$  yerdəyişmə operatoru götürək. Bu operator  $\hat{f}\psi(x_1, x_2)$  funksiyasına təsir etdikdə

$$\hat{f}\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) \quad (4.27)$$

olur. Burada  $x_1$  və  $x_2$  ilə birinci və ikinci elektronun halını xarakterizə edən koordinatlar toplusu işarə edilmişdir.

$\psi(x_1, x_2)$  birinci elektron  $x_1$  koordinatında (halında) ikinci elektron isə  $x_2$  koordinatında olduqda ikielektronlu sistemin hal funksiyasıdır,  $\psi(x_2, x_1)$  isə birinci elektron  $x_2$  halında, ikinci elektron isə  $x_1$  halında olduqda sistemin hal funksiyasıdır. Anoloji olaraq yazsaq:

$$\psi(x_2, x_1) = \hat{f}\psi(x_1, x_2) \quad (4.28)$$

(4.28)-(4.27)-də yazsaq

$$\psi(x_1, x_2) = \hat{f}\hat{f}\psi(x_1, x_2) \quad (4.29)$$

alırıq. Buradan  $\hat{f}^2 = \pm 1$  və

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1) \quad (4.30)$$

olar. Koordinatları dəyişdirdikdə (elektronların yerlərini dəyişdikdə) dəyişməyən dalğa funksiyası simmetrik, yalnız işarəsini dəyişən dalğa funksiyası isə antisimmetrik dalğa funksiyası adlanır. Hər iki funksiya eyni hissəciklərin seçilməzliyi faktını ifadə edir. Doğrudan da, fiziki mənaya dalğa funksiyasının özü deyil, onun modulunun kvadratı malik olduğundan

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |-\psi((x_2, x_1))|^2 \quad (4.31)$$

yazmaq olar. Başqa sözlə, deyilənlər onu göstərir ki, elektronun biri (bir nömrəli elektron yox, hər hansı elektron)  $x_1$  halında, digəri isə  $x_2$  halında olur.

Beləliklə, qeyd olunan cırlaşma halından (iki hala eyni enerji uyğun olan hal üçün) hissəciklərin seçilməzliyi prinsipini ödəyən dalğa funksiyasını qura bilərik. Məlumdur ki, cırlaşma halı üçün məxsusi funksiyaların istənilən xətti kombinasiyaları da sistemin hal funksiyası olur. Beləliklə biz

$$\begin{aligned} U_I &\leftarrow \alpha [\psi^{(I)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2) + \psi^{(I)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1)], \\ U_{II} &\leftarrow \alpha [\psi^{(I)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2) - \psi^{(I)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1)], \end{aligned} \quad (4.32)$$

kombinasiyaları seçə bilərik.  $\alpha$  - normallaşdırıcı vuruqdur. Aydındır ki,  $U_I$   $x_1$  və  $x_2$ -yə görə simmetrik,  $U_{II}$  isə antisimmetrikdir. Bir qədər sonra görəcəyimiz kimi bizim üçün antisimmetrik funksiya daha aktualdır.

$$U_A = \alpha [\psi^{(I)}(x_1)\psi^{(II)}(x_2) - \psi^{(I)}(x_2)\psi^{(II)}(x_1)] \quad (4.33)$$

Burada  $\psi^I$  və  $\psi^{II}$  birinci və ikinci elektronların müxtəlif koordinatlarda  $(x_1, x_2)$  dalğa funksiyalarıdır.

(4.33) ifadəsi aşağıdakı determinant şəklində də yazıla bilər:

$$U_A = \alpha \begin{vmatrix} \psi^I(x_1) & \psi^I(x_2) \\ \psi^{II}(x_1) & \psi^{II}(x_2) \end{vmatrix} \quad (4.34)$$

Əgər  $x_2$  halında olan elektronu  $x_1$  halına gətirsək

$$U_A = \alpha \begin{vmatrix} \psi^I(x_1) & \psi^I(x_1) \\ \psi^{II}(x_1) & \psi^{II}(x_1) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.35)$$

olar. Determinantın birinci və ikinci sütunları eyni olur. Bu zaman  $|U_A|^2 = 0$  alarıq. Bu o deməkdir ki, bir kvant halında  $(x_1 \rightarrow n, \ell, m_\ell, m_s)$  iki hissəcik ola bilməz. Elektron fermi hissəciyidir və antisimmetrik dalğa funksiyasına malikdir. Beləliklə Pauli prinsipinə görə atomda dörd kvant ədədi eyni olan iki elektron ola bilməz. Başqa sözlə müəyyən kvant halında  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$ -ləri eyni olan) yalnız bir elektron ola bilər. Qeyd edək ki, bu prinsipi Paulinin külli miqdarda spektroskopik materialların analizi nəticəsində müəyyən etdiyi aşağıdakı prinsipin nəticəsi kimi qəbul etmək olar: təbiətdə rast gəlinən elektronlar sistemi yalnız antisimmetrik dalğa funksiyaları ilə xarakterizə olunan hallarda ola bilərlər.

#### § 4.9. Hund qaydası

Pauli prinsipindən istifadə edərək atomların elektron konfigurasiyasını müəyyən edərkən Hund qaydası da nəzərə alınmalıdır. Məsələn, karbon

atomunun əsas halının elektron konfigurasiyasına baxaq:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Sual olunur ki,  $2p$  təbəqəsindəki elektronlar necə yerləşmişlər. Spinləri antiparalel olmaqla  $2p$ -orbitalların birində

$$1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow\downarrow} 2p_y 2p_z ,$$

yoxsa ki, spinləri paralel olmaqla müxtəlif  $2p$  orbitallarda

$$1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z \quad (4.36)$$

Pauli prinsipi hər iki elektronun  $2p_x^{\uparrow}$  halında spinləri antiparalel olmaqla yerləşməsinə qadağan etmir. Lakin çoxlu sayda təcrübi faktlara əsaslanaraq Hund müəyyən etmişdir ki, ekvivalent hallarda elektronların spinləri paralel olduqda enerji daha kiçik olur. Pauli prinsipinə görə  $2p_x^{\uparrow\downarrow}$  halı qadağan olduğundan enerji baxımından  $2p_x^{\uparrow} 2p_y^{\uparrow}$  halı  $2p_x^{\uparrow\downarrow}$  halına nisbətən daha dayanıqlı olmalıdır. Deməli, karbon atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası (4.36) kimi olmalıdır.

Qeyd etdiyimiz kimi, təcrübi faktlar əsasında Hund aşağıdakı qaydanı təklif etmişdir: atomların valent təbəqələrində elektronlar mümkün qədər spinləri paralel olmaqla (tam spin maksimum olmaqla  $s=s_{\max}$ ) müxtəlif hallarda yerləşirlər. Burada «mümkün qədər» sözləri onu göstərir ki, orbitallar əvvəlcə bir elektron olmaqla dolmalıdır. Sonra isə həmin orbitallarda Pauli prinsipinə görə ikinci elektron yerləşə bilər. Məsələn, azot və oksigen atomlarının əsas halının elektron konfigurasiyası aşağıdakı kimi olmalıdır:

$$\text{N: } 1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z^{\uparrow}$$

$$\text{O: } 1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow\downarrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z^{\uparrow}$$

#### § 4.10. Qurma prinsipi

Atomların elektron konfigurasiyasını müəyyən edərkən qurma prinsipinə əsaslanırlar:

1. Atom orbitallarının elektronlar tərəfindən tutulması, ən kiçik enerjili orbitaldan başlayaraq, enerjinin artmasına uyğun sürətdə baş verir.

2. Pauli prinsipinə uyğun olaraq  $n$ ,  $\ell$  və  $m_\ell$  kvant ədədləri ilə xarakterizə olunan hər bir atom orbitalında ikidən çox elektron yerləşə bilməz.

3. Hund qaydasına uyğun olaraq valent təbəqələrindəki atom orbitalları elə dolur ki, elektronların spinlərinin cəmi mümkün qədər maksimum olsun.

Qurma prinsipinə əsaslanaraq Mendeleyev cədvəlini izah etmək mümkündür.

## V FƏSİL. Elementlərin dövri sistemi

### § 5.1. Dövri sistemin quruluş prinsipi

Məlum olduğu kimi, 1868-ci ildə rus alimi D.İ. Mendeleev təcrübi faktlara əsaslanaraq elementlərin dövri sistemini təklif etmişdi. Maddələrin quruluşunun və xassələrinin öyrənilməsində böyük əhəmiyyətə malik olan bu dövri sistemin, yəni Mendeleev cədvəlinin quruluş prinsipi yalnız kvant mexanikası yarandıqdan sonra öz nəzəri izahını tapdı.

Məlumdur ki, Şridenger tənliyi yalnız hidrogen atomu və hidrogenəbənzər atomlar üçün dəqiq həll olunur. Çoxelektronlu atomlar üçün bu tənlik dəqiq həll olunmur və onu həll etmək üçün mərkəzi sahə yaxınlaşmasından istifadə olunur. Mərkəzi sahə yaxınlaşmasında isə atomda hər bir elektronun enerjisi yalnız  $n$  baş və  $\ell$  orbital kvant ədədlərindən asılıdır;  $m_\ell$  maqnit kvant ədədi və  $m_s$  spin kvant ədədindən asılı deyildir. Beləliklə, hidrogenəbənzər atomlardan fərqli olaraq çoxelektronlu atomlarda, mərkəzi sahə yaxınlaşmasında, hər bir elektronun enerjisi həm  $n$  və həm də  $\ell$  kvant ədədlərindən asılıdır. Özü də bu zaman enerjinin  $n$  kvant ədədindən asılılığı  $\ell$  kvant ədədindən asılılığa nisbətən daha kəskindir. Bu o deməkdir ki,  $n$  kvant ədədinin verilmiş qiymətində  $\ell$  kvant ədədinin mümkün olan qiymətlərinə uyğun bütün enerji səviyyələri baş kvant ədədinin  $n+1$  qiymətinə uyğun olan enerji səviyyələrindən aşağıda yerləşməlidir. Başqa sözlə, enerji səviyyələrinin ardıcılığı aşağıdakı kimi olmalıdır:  $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\dots$

Lakin  $d$ - və xüsusilə də  $f$ -hallara uyğun enerji səviyyələrinə çatdıqda bu ardıcılıq pozulur.

Ümumiyyətlə, atom orbitallarının enerji xarakteristikalarını və Pauli prinsipini nəzərə almaqla atomların elektron konfigurasiyasını yazaraq kimyəvi elementlərin xassələrindəki dövriliyi (periodikliyi) izah etmək mümkündür. Atomların elektron konfigurasiyasını yazmaq üçün isə qurma prinsipindən istifadə olunur.

Elementlərin atomlarının əsas halının elektron konfigurasiyası 5.1 cədvəlində verilmişdir.

Göründüyü kimi, sıra nömrəsi  $Z = 10$  olan Ne atomunda  $2p$  təbəqəsi dolur. 11-ci elektron Na atomunda  $3s$ -orbitalda yerləşir. Na atomu da Li atomu kimi dolmuş təbəqələrdən xaricdə bir dənə  $s$ -elektrona malikdir. Dolmuş təbəqələrdən xaricdə yerləşən elektronlar atomun valent elektronları və ya optik elektronları adlanır. Çünki atomların kimyəvi xassələri və optik spektrləri məhz dolmuş təbəqələrdən xaricdə yerləşən elektronlarla müəyyən olunur. Deməli, Li və Na atomlarının kimyəvi xassələri və optik spektrləri bir-birinə oxşar olmalıdır. Məlum olur ki, təkcə Li və Na atomları üçün deyil, bütün qələvi metal atomları üçün uyğun oxşarlıq müşahidə olunur. Belə ki, qələvi metal atomlarının optik spektrlərində də hidrogenəbənzər atomların spektrlərindəki kimi  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - və  $f$ -seriyalar müşahidə olunur. Bunun kimi də Mendeleev cədvəlinin ikinci, üçüncü və  $s$ . qruplarına daxil olan elementlərin kimyəvi xassələrində və optik spektrlərində oxşarlıq müşahidə olunur. Bu isə o deməkdir ki,

Cədvəl 5.1. Elementlərin atomlarının elektron konfigurasiyası

Dövr	Z	Element	Elektron konfigurasiyası	Dövr	Z	Element	Elektron konfigurasiyası
1	1	H	1s <sup>1</sup>		55	Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>
	2	He	1s <sup>2</sup>		56	Ba	6s <sup>2</sup>
2	3	Li	[He]2s <sup>1</sup>	6	57	La	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	4	Be	2s <sup>2</sup>		58	Ce	4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	5	B	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>		59	Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	6	C	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>		60	Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
	7	N	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>		61	Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
	8	O	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		62	Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
	9	F	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>		63	Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
	10	Ne	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>		64	Gd	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>
3	11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	65	Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	
	12	Mg	3s <sup>2</sup>	66	Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	
	13	Al	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	67	Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	
	14	Si	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	68	Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	
	15	P	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	69	Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	
	16	S	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	70	Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	
	17	Cl	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	71	Lu	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	
	18	Ar	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	72	Hf	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	
4	19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>	73	Ta	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	
	20	Ca	4s <sup>2</sup>	74	W	5d <sup>4</sup> 6s	
	21	Sc	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	75	Re	5d <sup>5</sup> 6s	
	22	Ti	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	76	Os	5d <sup>6</sup>	
	23	V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	77	Ir	5d <sup>7</sup> 6s	
	24	Cr	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	78	Pt	5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	
	25	Mn	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	79	Au	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	
	26	Fe	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	80	Hg	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	
	27	Co	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	81	Tl	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	
	28	Ni	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	82	Pb	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	
	29	Cu	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	83	Bi	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	
	30	Zn	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	84	Th	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	
	31	Ga	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	85	Pa	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	
	32	Ge	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	86	U	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	
	33	As	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	87	Np	[Rn]7s <sup>1</sup>	
34	Se	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	88	Pu	7s <sup>2</sup>		
35	Br	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	89	Am	6d <sup>1</sup> 7s		
36	Kr	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	90	Cm	6d <sup>2</sup> 7s		
5	37	Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>	91	Bk	5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	
	38	Sr	5s <sup>2</sup>	92	Cf	5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	
	39	Y	4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	93	Es	5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	
	40	Zr	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	94	Fm	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	
	41	Nb	4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	95	Am	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	
	42	Mo	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	96	Cm	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	
	43	Tc	4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	97	Bk	5f <sup>8</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	
	44	Ru	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	98	Cf	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	
	45	Rh	4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	99	Es	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	
	46	Pd	4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	100	Fm	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	
	47	Ag	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	101	Md	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	
	48	Cd	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	102	(No)	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	
	49	In	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	103	(Lr)	5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	
	50	Sn	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	104	Ku	5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	
	51	Sb	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	105	Ns	5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	
	52	Te	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	106	-		
	53	I	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	107	-		
	54	Ze	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	108	--		

elementlərin kimyəvi xassələrində və optik spektrlərində periodiklik mövcuddur, yəni Mendeleeyevin elementlərin dövr sistemi kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq atomların elektron quruluşuna əsasən izah edilə bilər.

Qeyd edək ki, atomların elektron təbəqələri dolarkən bəzi hallarda ardıcılıq pozulur. Belə ki, bir sıra atomlarda baş kvant ədədinin böyük qiymətinə uyğun enerji səviyyəsi baş kvant ədədinin kiçik qiymətinə uyğun enerji səviyyəsindən daha tez dolur. Belə halları müəyyənləşdirmək üçün Kleçkovski qaydasından istifadə etmək əlverişlidir: atomda enerji səviyyələrinin dolması  $n+l$  kəmiyyətinin artmasına uyğun olaraq baş verir, yəni əvvəlcə  $n+l$  kəmiyyəti kiçik olan enerji səviyyəsi dolur. Əgər iki enerji səviyyəsi üçün  $n+l$  kəmiyyəti eynidirsə, onda əvvəlcə baş kvant ədədinin kiçik qiymətinə uyğun olan səviyyə daha tez dolur.

Qurma prinsipini və Kleçkovski qaydasını nəzərə almaqla Mendeleeyev cədvəlini sxematik olaraq qısa şəkildə 5.2 cədvəlindəki kimi göstərmək olar.

**Cədvəl 5.2. Mendeleeyev cədvəlinin sxematik göstərilməsi**

Dövr	Elektron halları	Elementlərin sayı
1	1s	2
2	2s2p	8
3	3s3p	8
4	4s3d4p	18
5	5s4d5p	18
6	6s4f5d6p	32
7	7s5f6d...	...

Göründüyü kimi, Mendeleeyev cədvəlində hər bir dövr s-təbəqənin dolması ilə başlayır və p-təbəqənin dolması ilə tamamlanır, p-təbəqənin dolması isə təsirsiz qaz atomlarının elektron konfigurasiyasına gətirir. Mendeleeyev cədvəlində 7-ci dövr hələ tamamlanmamışdır. Məhz buna görə də 7-ci dövrdə elementlərin sayı göstərilməmişdir. Bu dövrün tamamlanması məsələsi yeni elementlərin sintez edilməsinin mümkünlüyü ilə əlaqədardır. Ümumiyyətlə isə, Mendeleeyev cədvəlinin sonlu və ya sonsuz olması məsələsinin özü də mübahisəlidir.

Mendeleeyev cədvəlində on dənə sətir yeddi dövr əmələ gətirir. Doqquz dənə sütunda isə bir-birinin altında oxşar xassəli elementlər yerləşmişlər. Bu sütunlar qruplar adlanır. İlk vaxtlar Mendeleeyev cədvəlində 8 qrup var idi. Çünki həmin dövrdə təsirsiz qazlar hələ məlum deyildi.

Cədvəldən göründüyü kimi p-təbəqə  $Z=5$ , d- təbəqə  $Z=21$  və f- təbəqə  $Z=58$  sıra nömrəsinə malik olan atomlarda dolmağa başlayır. Orbital kvant ədədi  $\ell$ -in verilmiş qiymətinə uyğun elektron təbəqəsinin ilk dəfə dolmağa başladığı elementin sıra nömrəsi

$$Z = 0,17(2\ell + 1)^3 \quad (5.1)$$

düsturu ilə təyin olunur.  $\ell = 1, 2, 3$  qiymətləri üçün bu düstur yuvarlaqlaşmadan sonra düzgün nəticə verir: 5, 21, 58. Lakin  $\ell = 4$  olduqda bu düsturdan  $Z = 124$  alınır. Bu, o deməkdir ki,  $g$ -elektronlar ilk dəfə 124-cü atomda meydana çıxacaqdır. Müasir dövrdə, sıra nömrəsi  $Z = 172$  olan atoma qədər Xartri-Fok metodu ilə hipotetik ağır atomların elektron konfigurasiyasının çox dəqiq hesablanması göstərir ki,  $g$ -təbəqənin dolması sıra nömrəsi  $Z = 125$  olan elementdən başlanmalıdır.

$d$ -elektron təbəqələri dolmaqda davam edən elementlər əlavə yarımqrup elementləri adlanır.  $3d^-$ ,  $4d^-$  və  $5d^-$  elektron təbəqələri dolmaqda davam edən elementlər, uyğun olaraq, dəmir, palladium və platin qrupu elementləri adlanır.

$4f$ -təbəqənin dolması sıra nömrəsi  $Z = 58$  olan və lantandan sonra gələn elementdən etibarən başlayır və 14 dənə elementdə davam edir. Bu 14 elementin hamısının xarici elektron təbəqəsi ( $6s^2$ ) lantan atomunun xarici elektron təbəqəsi ilə eyni olduğundan onların hamısı kimyəvi xassələrinə görə lantana oxşar olduğundan lantanidlər və ya nadir torpaq elementləri adlanır. Mendeleyev cədvəlində lantanidlər üçün yalnız bir dənə xanə ayrılmışdır. Buna bənzər olan hal sıra nömrəsi  $Z = 90$  olan və aktiniumdan sonra gələn elementdən etibarən  $5f$ -təbəqənin dolması ilə baş verir və aktinidlərin meydana çıxmasına səbəb olur.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən ixtiyari atomun elektron konfigurasiyasını müəyyən etmək üçün elektron təbəqələrinin aşağıdakı dolması ardıcılığından istifadə etmək olar:

$$1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d\dots \quad (5.2)$$

Lakin (5.2) ardıcılığından istifadə edərkən nəzərə almaq lazımdır ki, 5.2 cədvəlindən görüldüyü kimi, eyni bir dövr daxilində bu ardıcılıqdan kənara çıxmalar baş verir. Ona görə də atomların konfigurasiyasından 5.2 cədvəlindəki kimi verilməsi və ya ümumiyyətlə, Mendeleyev cədvəlinin verilməsi daha məqsədəuyğundur.

Nəhayət, bir məsələni də qeyd etmək ki, atomlarda elektron təbəqələrinin (5.2) ardıcılığına uyğun olaraq dolmasını çoxelektronlu atomlarda atom orbitallarına uyğun olan enerjinin həmin ardıcılığa uyğun olaraq artmasının nəticəsi kimi izah etmək düzgün deyildir. Məsələn,  $K$  və  $Ca$  atomlarında  $4s$  atom orbitalının  $3d$ -orbitaldan tez dolmasını onunla əlaqələndirirlər ki,  $4s$ -orbitala uyğun enerji  $3d$ -orbitala uyğun enerjiden kiçikdir:  $E_{4s} < E_{3d}$ . Əslində isə atom orbitallarının dolması ardıcılığı onların enerjisinin nisbəti ilə deyil, birelektronlu enerjilərin cəmindən fərqli olan tam enerjinin minimum olması tələbindən irəli gəlir. Yəni atom orbitalları elektronlar tərəfindən elə tutulur ki, alınan elektron konfigurasiyasında atomun tam enerjisi minimum olsun.

Ümumiyyətlə isə etiraf etmək lazımdır ki, atom orbitallarının Mendeleyev cədvəlinin quruluşunu müəyyən edən dolması ardıcılığı hələlik özünün qənaətbəxş izahını tapmamışdır. Məhz buna görədir ki, elementlərin dövrü sisteminin tədqiqi indinin özündə yenə də aktual məsələ kimi qalır.

## § 5.2. Dövri sistemə görə elementlərin valentliyi

Kimya baxımından atomun ən mühüm xarakteristikası onun valentliyidir. Kimyəvi rabitələrdə yalnız cütləşməmiş elektronlar iştirak edirlər. Qapalı təbəqələrdə yerləşən və spinlərin cəmi sıfıra bərabər olan elektronlar kimyəvi qarşılıqlı təsirdə iştirak etmirlər. Beləliklə, aydın olur ki, kimyəvi qarşılıqlı təsir və onu keyfiyyətcə xarakterizə edən valentlik dolmamış təbəqələrdə yerləşən cütləşməmiş elektronların sayı ilə təyin olunur. Atomun verilmiş halda tam spinini  $S$  olarsa, bu halda onun valentliyinin ədədi qiyməti  $r=2S$  olar.

Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, atom valentliyi onun halından asılıdır. Belə ki, bir haldan digərinə keçdikdə atom öz valentliyini dəyişə bilər.

Əgər atomun birinci həyəcanlaşmış halı onun əsas halına yaxındırsa, atom bu həyəcanlaşmış hala keçdikdən sonra kimyəvi rabitəyə girir.

Mendeleyev cədvəlində yeddi dövrün hər birinin başladığı birinci qrup elementləri üçün əsas halda xarici təbəqənin elektron konfigurasiyası  $s^1$  olduğundan, atomun tam spinini  $S = 1/2$ , valentliyi isə  $r=2S=1$ .

İkinci qrup elementləri üçün əsas halda xarici təbəqənin elektron konfigurasiyası  $s^2$ , atomun tam spinini  $S=0$  və valentliyi  $r=0$  olar. Əgər birinci həyəcanlaşmış hal bu atomlarda əsas hala çox yaxın yerləşməsəydi, onda onlar kimyəvi cəhətdən qeyri-fəal olardılar. Lakin bu atomlarda kiçik həyəcanlaşma enerjisi udmaq hesabına  $S^2 \rightarrow s^1p^1$  həyəcanlaşması baş verir və atomun tam spinini  $S=1$ , valentliyi isə  $r=2$  olur.

Üçüncü qrupun elementlərinin atomlarında əsas halda dolmuş təbəqələrdən kənarında üç elektron yerləşir.  $s^2p^1$  və atomun tam spinini  $S=1/2$ , valentliyi isə  $r=1$  olur. Lakin bu atomlar kiçik həyəcanlaşma enerjisi ilə  $s^1p^2$  halına keçirlər ki, bu halda onların tam spinini  $S = 3/2$  və valentliyi  $r=3$  olur.

Mendeleyev cədvəlinin ilk üç qrupunun elementləri kimya baxımından metallardır. Məlum olduğu kimi, ion tipli kimyəvi birləşmələrə daxil olarkən metallar elektron vermək qabiliyyətinə malik olmaları ilə xarakterizə olunurlar.

Dördüncü qrup elementləri əsas və həyəcanlaşmış halda  $s^2p^2$  və  $sp^3$  xarici elektron konfigurasiyasına malik olmaqla kimyəvi rabitə əmələ gətirirlər. Bu hallarda tam spin və valentlik, uyğun olaraq,  $S=1$ ,  $r=2$  və  $S=2$ ,  $r=4$  olur.

Beşinci qrup atomları üçün əsas halda xarici təbəqələrin elektron konfigurasiyası  $s^2p^3$ , tam spin  $S=3/2$ , valentlik  $r=3$  olur. Lakin burada beşinci elektronun növbəti  $s$ -hala keçməsi (baş kvant ədədi vahid qədər artmaqla) nəticəsində  $s^1p^3s^1$  konfigurasiyası alınır və atomun tam spinini  $S=5/2$  və valentliyi  $r=5$  olur.

Altıncı qrup elementlərinin atomlarının əsas halda xarici təbəqələrinin elektron konfigurasiyası  $s^2p^4$ , tam spinini  $S=1$ , valentliyi  $r=2$  olur. Lakin bu atomlarda  $s^2p^4 \rightarrow s^2p^3s^1$  və  $s^2p^4 \rightarrow s^1p^3s^1p^1$  həyəcanlaşmaları baş verə bilər ki, bunun da nəticəsində onların tam spinini və valentliyi, uyğun olaraq,  $S=2$ ,  $r=4$  və  $S=3$ ,  $r=6$  olur.

Yeddinci qrup atomlarında əsas halda xarici elektron konfigurasiyası  $s^2p^5$ , tam spin  $S = 1/2$  və valentlik  $r=1$  olur. Bu atomlarda həyəcanlaşma nəticəsində bir, iki və üç elektronun növbəti təbəqələrə keçməsi sayəsində  $s^2p^4s^1$ ,  $s^2p^3s^1p^1$  və



$s^1p^3s^1p^2$  konfigurasiyaları alınır. Bu konfigurasiyalarda isə tam spin və valentlik, uyğun olaraq,  $S=3/2, r=3; S=5/2, r=5; S=7/2, r=7$  olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, ikinci dövr elementləri digər elementlərdən kəskin şəkildə fərqlənirlər. Bu fərq ondan ibarətdir ki, ikinci dövr elementlərinin atomlarında  $2s2p$  təbəqələri dolur və növbəti  $3s3p$  təbəqələrinə keçid üçün tələb olunan enerji xeyli böyükdür. Ona görə də, məsələn, azot, oksigen və fluor atomları, onların digər dövrlərdəki analoqları kimi, yüksək valentliyə malik ola bilmirlər.

Dörd, beş, altı və yeddinci qrupların əvvəlində yerləşmiş elementlər qeyri-metallardır. İon tipli birləşmələrdə onlar, qapalı təbəqələr yaratmağa meyl edərək, elektron qəbul edirlər.

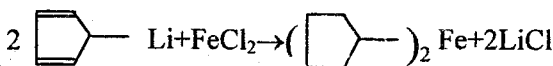
Aralıq qrup elementləri, yəni dəmir, palladium və platin qrupu elementləri, həm də lantanidlər və aktinidlər xüsusi kimyəvi xassələrə malikdirlər.

Dəmir, palladium və platin qrupu elementlərinin, lantanid və aktinidlərin atomlarında dərinədə yerləşən  $d$  və  $f$  təbəqələrin dolması baş verir.  $d$  və  $f$  elektronlar adətən rabitələrdə iştirak etmirlər və atomların valentliyi xarici təbəqələrdəki elektronlarla təyin edilir. Lakin bu heç də ciddi qanun deyildir. Belə ki, bəzi hallarda, kimyəvi birləşmələrin əmələ gəlməsi zamanı, dərin təbəqələrdə yerləşən elektronlar xarici təbəqələrə keçir və kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edir. Buna görə də xüsusi xassəli qrupların elementlərinin kimyəvi xassələri kifayət qədər mürəkkəbdir. Təsadüfi deyildir ki, hal-hazırda keçid qrupu elementlərinin, lantanidlərin və aktinidlərin xassələrini kimyada xüsusi öyrənirlər.

### § 5.3. Valentlik haqqında

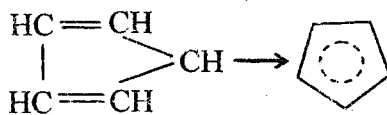
Valentlik haqqında təlim kimyəvi quruluş nəzəriyyəsində mühüm rol oynamışdır. Lakin müasir dövrdə valentlik anlayışı ilə əlaqədar çox mürəkkəb vəziyyət yaranmışdır. Quruluş kimyasında edilən yeni kəşflər göstərir ki, yeni müşahidə olunan faktlar valentlik haqqında klassik nəzəriyyə çərçivəsində izah edilə bilmir. Belə ki, qeyri-üzvi birləşmələrin özünəməxsus polimer xarakterli olması sayəsində bu birləşmələrdə rabitələrin sayı müəyyən olunmuş valentliyə uyğun gəlmir. Məsələn, titan oksidi heç vaxt  $TiO$  tərkibinə malik olmayıb, ətraf mühitdə oksigenin təzyiqindən asılı olaraq  $TiO_{1,25}$  -  $TiO_{0,60}$  tərkibində olur. Sink oksidində  $ZnO$  isə tərkib  $Zn_{1,1}O$ ,  $Zn_{1,2}O$  formullarına uyğun gəlir.

Valentlik anlayışını çətinləşdirən amillərdən biri ikilaylı quruluşa malik olduğu üçün sendviç birləşmələr adlanan yeni metal-üzvi birləşmələr sinfinin kəşfidir. Bunlardan ən ətraflı öyrənilən

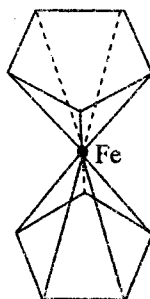


reaksiyası nəticəsində alınan ferrotsen və ya disiklopentadienil dəmiridir. Ferrotsen molekulunun tədqiqi göstərir ki, onun quruluşu tamamilə orijinaldır və

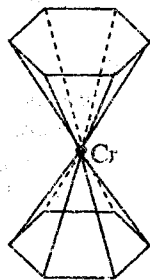
valentlik haqqındakı klassik təsəvvürlərlə izah oluna bilmir. Bu molekulda iki pentadienil həlqəsi, aralarındakı məsafə 0,332 nm olmaqla, bir-birinə paralel yerləşmişdir. Dəmir atomu isə bu həlqələrin arasında, onların hər birindən 0,166 nm məsafədə yerləşmişdir. Bundan başqa dəmir atomunun 10 dəne karbon atomunun hər birindən olan məsafəsi 0,205 nm-dir. Bu halda pentadienil həlqələrindəki bütün karbon atomları eyni hüquqludur:



Beləliklə, ferrotsen molekulunun fəza quruluşu mərkəzində dəmir atomu yerləşmiş pentaqonal antiprizma şəklindədir.



Dibenzolxrom ( $C_6H_6$ )<sub>2</sub>Cr molekulu daha maraqlı quruluşa malikdir. Rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, dibenzolxrom molekulunun fəza quruluşu mərkəzində xrom atomu olan heksaqonal antiprizma şəklindədir:



Bu zaman xrom atomu ilə hər bir karbon atomu arasındakı məsafə 0,219 nm, benzol həlqələrində karbon atomlarındakı rabitənin uzunluğu isə, sərbəst benzoldakı 0,140 nm-dən fərqli olaraq,  $0,138 \pm 0,005$  nm-dir.

Hal-hazırda kobalt, nikel, titan və digər metallar daxil olan kifayət qədər çoxlu sendviç birləşmələr məlumdur. Sendviç birləşmələrdə kimyəvi rabitələrin xarakteri kvant kimyası metodları ilə çoxlu sayda tədqiqatçılar tərəfindən araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə kimyəvi rabitələr açıq-aşkar klassik qanunlara uyğun gəlmir. Belə ki, ferrotsendə dəmir atomunu on valentli, dibenzolxromda isə xrom atomunu on iki valentli hesab etmək mənasız işdir.

Beləliklə, kimyəvi rabitələr haqqında klassik təsəvvürlərdən fərqlənən cəhətlər özünü təkcə kristallokimyada deyil, həm də molekulun əsas kimyəvi hissəcik sayıldığı üzvi kimyada da göstərir. Məlum olur ki, molekularda kimyəvi rabitələr ikimərkəzli deyil, çoxmərkəzli də ola bilər.

Əgər baxılan atom  $n$  sayda atomla əhatə olunmuşdursa, bu heç də o demək deyildir ki, həmin atom  $n$  sayda iki mərkəzli rabitə əmələ gətirir.

Deməli, verilmiş birləşmədə elementin valentliyini müəyyən etmək üçün bu elementin iştirak etdiyi «rabitələrin sayını»n hər hansı qaydada hesablanması üçün heç bir əsas yoxdur. Bununla əlaqədar olaraq belə sual meydana çıxır ki, valentlik sərbəst atomun xassəsidir, yoxsa kimyəvi rabitədə iştirak edən atomun? Bu suala verilən cavablar hələlik mübahisəlidir. Valentlik haqqında klassik təsəvvürlərə uyğun gəlməyən faktların getdikcə artması əksər hallarda belə fikrin yaranmasına səbəb olur ki, valentlik haqqında klassik təsəvvürlər, ümumiyyətlə, əsassızdır. Ona görə də bəziləri təklif edir ki, öz əvvəlki mənasını itirdiyinə görə valentlik anlayışından əl çəkmək lazımdır. Digər qrup tədqiqatçıları isə hesab edirlər ki, valentlik anlayışı nəinki rədd edilməli, əksinə, saxlanmalı və molekulun quruluşu haqqında ən yeni təsəvvürləri də nəzərə almaqla bu anlayış daha da genişlənməli və inkişaf etdirilməlidir.

Belə hallarda deyildiyi kimi, zaman göstərəcək ki, bu nöqtəyi-nəzərlərdən hansı daha düzgündür.

Beləliklə, valentlik haqqındakı təsəvvür son zamanlar xeyli mürəkkəbləşmişdir və hal-azırda atomların kimyəvi rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətini kəmiyyətcə qiymətləndirmək üçün müəyyən vahid bir qayda yoxdur.

#### § 5.4. Atomun ionlaşma potensialı

Elementin kimyəvi xassələri onun atomlarının elektron itirmək və ya elektronu özünə birləşdirmək qabiliyyəti ilə sıx surətdə əlaqədardır. Hər bir atom üçün elektronu itirmək qabiliyyəti kəmiyyətcə ionlaşma enerjisi və ya adətən deyildiyi kimi, ionlaşma potensialı ilə xarakterizə olunur.

Həyəcanlanmamış  $X$  atomundan bir dənə elektronu qoparmaq üçün lazım olan enerji bu atom üçün  $J_x$  ionlaşma enerjisi adlanır:

$$X + J_x = X^+ + e^- \quad (5.3)$$

Burada  $X^+$  - ionlaşmış  $X$  atomu,  $e^-$  qopan elektrondur.

İonlaşma enerjisi adətən eV-la ölçülür. 1eV - elektronun potensialları fərqi 1V olan iki nöqtənin birindən digərinə yerdəyişməsi zamanı elektrik sahəsinin gördüyü işdir.

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl} \cdot \text{V} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (5.4)$$

Elektronun, ionlaşma enerjisinə bərabər enerji əldə edə biləcəyi potensialları fərqi nəzərdə tutaraq, çox zaman atomun ionlaşma enerjisi onun ionlaşma potensialı adlanır.

İonlaşma potensialını təyin etmək üçün atomun optik spektrindəki seriyaların qısdalğalı sərhədindən istifadə etmək olar. Doğrudan da, bu sərhəd

atomdan elektronu qoparmaq üçün lazım olan enerjini, baxılan seriyaya üçün bu sərhəddə uyğun  $\nu$  tezliyini bilərək, Plankın  $E = h\nu$  düsturuna əsasən hesablamağa imkan verir. Bundan başqa ionlaşma potensialını elektron zərbələri ilə ionlaşma və fotoionlaşma metodları vasitəsilə də təyin etmək olar.

Hidrogenəbənzər atomlar üçün ionlaşma potensialını

$$J = \frac{m_e Z^2 e^4}{2h^2} \quad (5.5)$$

düsturuna əsasən nəzəri olaraq hesablamaq mümkündür. Məsələn, hidrogen atomu üçün,  $Z = 1$  olduğundan (5.5) düsturuna əsasən tapırıq ki,  $J = 13,6 \text{ eV}$ .

Çoxelektronlu atomlar üçün birinci, ikinci və s. elektronun qoparılmasına uyğun olaraq bir neçə  $J_1, J_2, J_3, \dots$  ionlaşma potensialı vardır. Özü də bu zaman həmişə  $J_1 < J_2 < J_3 < \dots$ , şərti ödənilir. Çünki atomdan qoparılmış elektronların sayı artdıqca əmələ gələn müsbət ionun yükü artır və o, elektronu daha böyük qüvvə ilə özünə cəzb edir.

5.3 cədvəlində bəzi atomlar üçün ionlaşma potensiallarının qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 5.3-dən görünür ki, atomun ionlaşma potensialı onun elektron konfigurasiyasından kəskin şəkildə asılıdır. Belə ki, eyni bir atom üçün ionlaşma potensialının bir qiyməti digər qiymətdən kəskin fərqlənir. Məsələn, bor atomu üçün  $J_4$  və  $J_5$  qiymətləri  $J_1, J_2$  və  $J_3$  qiymətlərinə nisbətən 10 dəfə böyükdür. Məhz bu fakt göstərir ki, atomlarda elektronların təbəqələr və laylar üzrə qruplaşdırılması fikri düzdür.

Qeyd edək ki, ionlaşma potensialı atomun sıra nömrəsindən periodik asılıdır və bu asılılıq dövrü sistemin həm qrupları, həm də dövrləri üzrə özünü kəskin şəkildə büruzə verir.

Mendeleyev cədvəlində hər bir qrupda, atomun sıra nömrəsi artdıqca, ionlaşma potensialı azalır. Bu onunla izah olunur ki, elektron konfigurasiyasının növü saxlansa da, atomun ölçüləri böyüyür. Bu baxımdan lantanidlər müstəsnalıq təşkil edir. Belə ki, lantanidlərdə nüvənin yükü artdıqca daha uzaq səviyələrdə yerləşən elektronlar meydana çıxmır və nəticədə lantanid sıxılması baş verir. Bu isə lantanidlərdə  $Z$  artdıqca ionlaşma potensialının da artmasına səbəb olur.

Mendeleyev cədvəlində hər bir dövrdə  $J_x$  soldan sağa artır. Belə ki, hər bir dövrdə qələvi metal atomları üçün ionlaşma potensialı ən kiçik, təsirsiz qaz atomları üçün isə ən böyük olur. I qrupun s-elementlərindən VIII qrupun p-elementlərinə keçdikcə ionlaşma potensialının artması nüvənin yükünün artması ilə izah olunur. Lakin bu qanunauyğunluqdan bəzi kənara çıxmalar da müşahidə olunur. Məsələn,  $J_O < J_N, J_{Mg} < J_{Al}, J_S < J_P$ . Bu kənaraçıxmaların əsas səbəbi Be atomunun  $1s^2 2s$  və Mg atomunun  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  qapalı təbəqələrinin və Hund qaydasına görə N və P atomlarının maksimal multipletliyə malik olan  $1s^2 2s^2 2p^3$  və  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  elektron konfigurasiyalarının böyük dayanıqlığa malik olmasıdır.

**Cədvəl 5.3. Bəzi atomlar üçün ionlaşma potensialı (eV)**

Z	Atom	J <sub>1</sub>	J <sub>2</sub>	J <sub>3</sub>	J <sub>4</sub>	J <sub>5</sub>
1	H	13,599	–	–	–	–
2	He	24,588	54,418	–	–	–
3	Li	5,392	75,641	122,42	–	–
4	Be	9,323	18,211	153,85	217,657	–
5	B	8,298	25,156	37,92	259,298	340,127
6	C	11,260	24,383	47,87	64,48	392,00
7	N	14,534	29,602	47,43	77,450	97,863
8	O	13,618	35,118	54,89	77,394	113,873
9	F	17,423	34,987	62,65	87,23	114,214
10	Ne	21,565	41,08	63,5	97,16	126,4
11	Na	5,139	47,304	71,65	98,88	138,60
12	Mg	7,646	15,035	80,12	109,29	141,23
13	Al	5,986	18,828	28,44	119,96	153,77
14	Si	8,152	16,342	33,46	45,13	166,73
15	P	10,487	19,73	30,16	51,354	65,007
16	S	10,360	23,35	35,0	47,29	75,5
17	Cl	12,968	23,80	39,9	53,5	57,80
18	Ar	15,760	27,63	40,90	59,79	75,0
19	K	4,341	31,820	46	60,90	–
20	Ca	6,113	11,871	51,21	67	84,39
21	Sc	6,592	12,80	24,75	74,5	93,9
22	Ti	6,82	13,58	27,5	45,40	101,7
23	V	6,740	14,21	29,3	48,35	68,7
24	Cr	6,765	16,50	31,0	50,9	72,4
25	Mn	7,435	15,640	33,69	53,4	73,8
26	Fe	7,893	16,183	30,64	55,9	79,0
27	Co	7,87	17,06	33,49	53,2	82,2
28	Ni	7,635	18,15	35,16	56,0	79,1
29	Cu	7,726	20,292	36,83	58,0	82,7
30	Zn	9,394	17,964	39,70	61,6	86,3
31	Ga	6,09	20,514	30,70	64,3	89,8

İonlaşma potensialı atomun çox mühüm xarakteristikasıdır. Belə ki, kimyəvi rəbitənin xarakteri və möhkəmliyi xeyli dərəcədə atomun ionlaşma potensialından asılıdır. Bundan başqa ionlaşma potensialı kiçik olduqda atom elektronu asanlıqla verdiyindən atomların bərpəedici xassələri də ionlaşma potensialından asılıdır.

Yuxarıda qeyd etdik ki, ionlaşma potensialı periodik dəyişən kəmiyyətdir. Atomların elektron quruluşu haqqındakı təsəvvürlərə əsaslanaraq bu faktı bir qədər ətraflı nəzərdən keçirək.

Əgər atomda baxılan elektrondan başqa elektronlar olmasaydı, onda bu elektronun enerjisi (4.6) düsturuna əsasən yalnız atomun  $Z$  sıra nömrəsindən və  $n$  baş kvant ədədindən asılı olardı. Göründüyü kimi,  $Z$  böyük və  $n$  kiçik olduqca bir elektronlu atomda enerji səviyyəsi daha aşağıda yerləşir və elektron nüvə tərəfindən daha böyük qüvvə ilə cəzb olunur. Atomda digər elektronların olması bu sadə asılılığı xeyli dərəcədə dəyişdirir. Digər elektronların təsirini izah etmək üçün isə bir-biri ilə əlaqədar olan «nüvənin yükünün ekranlanması» və «elektronların nüvəyə doğru nüfuz etməsi» anlayışlarından istifadə edilir.

Məlum olduğu kimi, ekranlaşma effekti baxılan elektron ilə nüvə arasında yerləşən nüvənin müsbət yükünün təsirinin azalmasından (ekranlanmasından) ibarətdir. Bu effekti kəmiyyətcə nəzərə almaq üçün ekranlaşma sabiti adlanan kəmiyyət daxil edilir. Ekranlaşma haqqında təsəvvürün daxil edilməsi əslində elektronların bir-birini itələməsini formal olaraq nəzərə almaqdır. Aydın ki, nüvəni əhatə edən elektron laylarının sayı artdıqca ekranlanma da artır.

Nüfuzetmə effekti onunla əlaqədardır ki, kvant mexanikasına görə elektron atomun daxilində istənilən nöqtədə ola bilər. Buna görə də xarici elektron bir müddət nüvəyə yaxın oblastda yerləşə bilər ki, bu oblastda da digər elektronların ekranlaşdırıcı təsiri azdır. Başqa sözlə, belə demək olar ki, xarici elektron daxili elektron laylarını keçərək nüvəyə doğru yaxınlaşır. Aydın ki, elektronun nüvəyə doğru nüfuz etməsi onun nüvə ilə qarşılıqlı təsirini xeyli möhkəmləndirir.  $n$  baş kvant ədədinin verilmiş qiymətində nüvənin bilavasitə yaxınlığında  $\ell$  orbital kvant ədədinin kiçik qiymətinə uyğun elektron buludu daha çox toplanır və buna görə də  $s$ -elektronlar  $p$ -elektronlara nisbətən,  $p$ -elektronlar isə öz növbəsində  $d$ -elektronlara nisbətən daha çox nüfuzədi olurlar.  $s$ ,  $p$ ,  $d$  və  $f$ -elektronların enerji səviyyələrinin bizə məlum ardıcılığı məhz buradan aydın olur:  $n$  və  $Z$ -in verilmiş qiymətlərində ən aşağı enerji  $s$ -hal üçün, sonra  $p$ -hal üçün və  $s$ . olur.

Yuxarıda göstərilən amillərdən başqa atomda elektronların nüvə ilə qarşılıqlı təsirinin möhkəmliyinə eyni bir layda yerləşən elektronların (yəni  $n$  baş kvant ədədi eyni olan elektronların) öz aralarında bir-birini itələməsi də təsir edir ki, bu da çox zaman ekranlaşdırma adlanır. Belə itələmə eyni orbitalda yerləşən və spinləri antiparalel yönəlmiş elektronlar arasında xüsusilə güclü olur.

Deyilənlərə əsaslanaraq dövrü sistemdə ionlaşma potensialının dəyişməsi qanunauyğunluqlarını izah etmək olar. Misal olaraq birinci ionlaşma potensialının dəyişməsinə baxaq.

Qələvi metal atomlarının birinci ionlaşma potensialları, qeyd edildiyi kimi, ən kiçikdir. Bu onunla izah olunur ki, həmin atomlarda xarici elektron ilə nüvə arasında yerləşən elektron layları nüvənin yükünü güclü şəkildə ekranlaşdırır. Litiumdan seziyuma doğru ionlaşma potensialının azalması isə atomun ölçüləri böyüdükcə elektrondan nüvəyə qədər olan məsafənin artması ilə əlaqədar olaraq baş verir.

İndi isə ikinci dövrdə ionlaşma potensialının dəyişməsinə baxaq. Bu dövrdə Li atomundan Ne atomuna doğru ionlaşma potensialı artır. Bunu belə izah etmək olar ki, elektron layları dəyişməz qahr, lakin nüvənin yükü getdikcə artır. Lakin cədvəldən görüldüyü kimi  $J_1$ -in azalması müşahidə olunur. Bu fakt isə, yuxarıda qeyd edildiyi kimi, həmin atomların elektron quruluşunun xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır. Elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2$  olan Be atomunda xarici  $s$ -təbəqəsi dolduğundan sonra gələn B atomunda növbəti elektron  $p$ -təbəqəsində yerləşir.  $p$ -elektron isə  $s$ -elektrona nisbətən nüvə ilə zəif əlaqəlidir və ona görə də B atomunun birinci ionlaşma potensialı Be atomu üçün olduğu kiçikdir. Azot atomunda xarici elektron təbəqəsindəki üç elektron Hund qaydasına görə spinləri paralel olmaqla  $p$ -orbitallarda yerləşirlər:  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ . Növbəti oksigen atomunda isə  $p$ -orbitaların birində spinləri antiparalel olan iki elektron yerləşir:  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ . Eyni orbitalda yerləşən iki elektron isə bir-birini güclü itələdiyindən oksigen atomundan elektronu qoparmaq daha asan olur və ona görə də  $J_O < J_N$  alınır.

İonlaşma potensialının artması bütün dövrlərdə müşahidə olunur. Belə ki, dövrün başlanğıcında yerləşən qələvi metal atomları üçün ionlaşma potensialı ən kiçik, dövrü tamamlayan təsirsiz qaz atomları üçün isə ən böyük olur.  $d$ -təbəqəsi dolmaqda davam edən atomlar üçün isə eyni dövr daxilində soldan sağa doğru ionlaşma potensialının dəyişməsi nisbətən azdır. Bu atomlar üçün ionlaşma potensialları əsas yarımqrupların metalları üçün olduğundan böyükdür. Bu da  $d$ -təbəqəsi dolmaqda davam edən atomlarda xarici  $s^-$  elektronların nüvəyə doğru nüfuz etməsi ilə izah olunur.

Beləliklə, elementlərin atomlarının elektron quruluşu haqqında olan məlumatlara əsaslanaraq dövrü sistemdə ionlaşma potensiallarının dəyişməsinin əsas qanunauyğunluqlarını izah etmək olar.

Nəhayət, qeyd edək ki, ionlaşma potensiallarını bilmək kimyada xüsusilə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu fikri sübut etmək üçün aşağıdakı faktı göstərmək kifayətdir. 1962-ci ildə kanadalı alim Bartlet  $O_2PtF_6$  birləşməsini sintez etmişdi. Nəzəri mülahizələrə əsasən o, belə hesab edirdi ki, bu birləşmə  $O_2^+$  və  $[PtF_6]^-$  ionlarından təşkil olunmalıdır. Bu zaman Bartlet belə bir fakta da diqqət yetirdi ki,  $O_2$  molekulunun və Xe atomunun ionlaşma potensialları demək olar ki, bir-birinə bərabərdir (uyğun olaraq 12,2 eV və 12,13 eV). Buradan ksenon atomu daxil olan oxşar birləşmənin alınmasının mümkünlüyü haqqında nəticə çıxarıldı. Doğrudan da, Xe atomunun  $PtF_6$  ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində Bartlet  $XePtF_6$  birləşməsini sintez etdi. Beləliklə də, kimyada böyük nailiyyət əldə edilmiş oldu, yəni təsirsiz qaz atomları daxil olan birləşmələrin alınmasının başlanğıcı qoyuldu.

## § 5.5. Atomun elektrona hərisliyi

Məlumdur ki, atomda elektronlar nüvə tərəfindən cəzb olunurlar. Lakin atomun yaxınlığında yerləşən sərbəst elektron da, atomdakı elektronlar tərəfindən itələnməsinə baxmayaraq, nüvə tərəfindən cəzb oluna bilər. Nəzəri hesablamalar və təcrübi faktlar göstərir ki, bir çox atomlar üçün əlavə elektronun nüvə tərəfindən cəzb olunması enerjisi onun atomun elektronları tərəfindən itələnməsi enerjisindən çoxdur. Məsələn, karbon, kükürd, oksigen və s. atomlara bir elektron birləşərkən enerji ayrılır. Bu, o deməkdir ki, həmin atomlar üçün əlavə elektronun nüvə tərəfindən cəzb olunması həmin elektronun atomun elektron örtüyü tərəfindən itələnməsindən çoxdur. Məhz belə atomlar əlavə elektronu özündə birləşdirərək birqat mənfi iona çevrilə bilirlər. Neytral  $X$  atomuna əlavə elektronun birləşməsi nəticəsində mənfi birqat  $X^-$  ionu yaranarkən ayrılan enerji bu atomun elektrona hərisliyi adlanır:



Burada  $F$  – ayrılan enerjidir.

Aydındır ki, bir qat mənfi iondan elektronu qoparmaq üçün lazım olan enerjini də atomun elektrona hərisliyi adlandırmaq olar. Başqa sözlə, baxılan atomun elektrona hərisliyi bu atomun bir qat mənfi ionunun ionlaşma potensialına əks işarə ilə bərabərdir. Məhz buna görə də elektrona hərislik də, ionlaşma potensialı kimi, eV-lə ölçülür.

Kvant mexaniki hesablamalar göstərir ki, atoma iki və daha çox elektronun birləşməsi zamanı həmin elektronların atomun elektron örtüyü tərəfindən, itələnmə enerjisi nüvə tərəfindən cəzb olunması enerjisindən kiçikdir, yəni atomun iki və daha çox elektrona hərisliyi mənfidir. Məhz buna görə də atomların iki və daha çox qat mənfi ionları sərbəst halda mövcud ola bilmirlər. Müəyyən edilmişdir ki, belə ionlar nəinki sərbəst halda, həm də molekullar və kristallar daxilində də mövcud ola bilmirlər. Buradan aydın olur ki, bəzən rast gəldiyimiz  $Ca^{2+}S^{2-}$ ,  $Cu^{2+}O^{2-}$  və s. kimi yazılışları yalnız kobud yaxınlaşma kimi başa düşmək lazımdır.

Elektrona hərisliyi təcrübi olaraq təyin etmək çox çətindir və məhz buna görə də Mendeleev cədvəlinin heç də bütün atomları üçün o, təyin edilməmişdir. Bəzi elementlərin atomları üçün elektrona hərisliyi daha etibarlı sayılan qiymətləri 5.4 cədvəlində verilmişdir.

**Cədvəl 5.4. Bəzi atomların elektrona hərisliyi  $F$ (eV)**

(elektrona hərislik  $X^-$  ionunun ionlaşma potensialı ilə ifadə edilmişdir)

Atom	F	Atom	F	Atom	F
H	0,754	N	-0,21	Al	0,52
He	-0,22	O	1,467	Si	1,84
Li	0,59	F	3,45	P	0,8
Be	-0,19	Ne	-,022	S	2,08
B	0,30	Na	0,34	Cl	3,61
C	1,27	Mg	-0,22	K	0,52
Br	3,54	I	3,29	Se	2,02



Aydındır ki, elektrona hərislik atomun elektron konfigurasiyasından asılıdır. Məhz buna görə də elementin sıra nömrəsi artdıqca elektrona hərisliyin dəyişməsində periodiklik müşahidə olunur. Belə ki, VII qrupun p-elementləri üçün, yəni halogenlər üçün elektrona hərislik daha böyükdür. Ftordan yoda qədər elektrona hərislik əvvəlcə bir qədər artır, sonra isə zəif şəkildə azalır.  $s^2(Be, Mg, Zn)$  və  $s^2p^6(Ne, Ar, Kr)$  konfigurasiyalı atomlar, həm də p-təbəqəsi yarıya qədər dolmuş atomlar ( $N, P, As$ ) üçün elektrona hərislik ən kiçik və hətta mənfi olur. Bu fakt göstərilən elektron konfigurasiyalarının yüksək dayanıqlığa malik olmasını bir daha sübut edir.

### § 5.6. Atomun elektromənfiliyi

Elektromənfilik şərti anlayış olub verilmiş elementin atomunun birləşmədə, digər elementlərin atomları ilə müqayisədə, elektron buludunu özünə cəzb etməsi qabiliyyətini qiymətləndirməyə imkan verir. Aydındır ki, elektron buludunu özünə cəzb etmək qabiliyyəti atomun ionlaşma potensialından və elektrona hərisliyindən asılıdır.

Tutaq ki, A və B atomları qarşılıqlı təsirə girir və atomun birindən digərinə elektronun keçməsi ilə kimyəvi rabitə yaranır. Sual olunur ki, hansı atom elektronu öz təbəqəsinə çəkəcək? Tutaq ki, elektron A-dan B-yə keçir. Bu zaman A atomu  $J_A$  qədər (ionlaşma enerjisi qədər) enerji udacaq və B-də  $F_B$  qədər enerji ayrılacaq (B-nin elektrona hərisliyi qədər). Onda prosesdə  $F_B - J_A$  qədər enerji ayrılacaq. Əksinə, əgər elektron B-dən A-ya keçərsə  $F_A - J_B$  qədər enerji ayrılacaq. Prosesin istiqaməti enerji uduşunun maksimal qiyməti ilə təyin olunacaq, çünki enerjinin ayrılması sistemi stabilləşdirir. Doğrudan da elektronun A-dan B-yə keçməsi üçün

$$F_B - J_A > F_A - J_B$$

və ya

$$J_B + F_B > J_A + F_A \quad (5.7)$$

olmalıdır.

Ona görə də Malligen təklif etmişdir ki, atomun elektromənfiliyini onun J ionlaşma potensialı ilə F elektrona hərisliyinin cəminin yarısına bərabər götürmək olar:

$$\chi = \frac{1}{2}(J + F) \quad (5.8)$$

Beləliklə, elektromənfilik kimyəvi rabitə yarandıqda verilmiş atomun elektronları özünə birləşdirmə qabiliyyətini xarakterizə edir.

Qeyd edək ki, elektromənfilik üçün 20-dən artıq şkala mövcuddur. Bu şkalalarda elektromənfiliyin hesablanması üçün maddələrin müxtəlif xassələri əsas götürülür. Müxtəlif şkalalar üzrə elektromənfiliklərin qiyməti fərqlənirsə də, elementlərin elektromənfiliyi görə sırası təqribən eynidir. Məsələn, Polinqin təklif etdiyi elektromənfilik şkalasında ftor atomunun elektromənfiliyini 4,0 götürmək qəbul olunmuşdur. Bir sıra atomların Polinq şkalasına görə elektro-

mənfiyyətin 5.5 cədvəlində verilmişdir. Bu cədvələ əsasən, Polinq şkalasına görə elementlər üçün elektromənfilik sırası 5.6 cədvəlindəki kimi olar.

**Cədvəl 5.5. Polinq şkalasına görə atomların elektromənfiliyi  $\chi$  (eV)**

Atom	$\chi$	Atom	$\chi$	Atom	$\chi$
H	2,1	Si	1,8	Br	2,8
Li	1,0	P	2,1	Rb	0,8
Be	1,5	S	2,5	Sr	1,0
B	2,0	Cl	3,0	Y	1,3
C	2,5	K	0,8	Zr	1,6
N	3,0	Ca	1,0	Sn	1,7
O	3,5	Sc	1,3	Sb	1,8
F	4,0	Ti	1,6	Te	2,1
Na	0,9	Ge	1,7	J	2,6
Mg	1,2	As	2,0	Cs	0,7
Al	1,5	Se	2,4	Ba	0,9

**Cədvəl 5.6. Polinq şkalasına görə atomların elektromənfilik sırası**

$\chi$	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1
Element	Cs	K Rb	Na Ba	Li Ca Sr	Mg	Sc Y	Be Al	Ti Zr	Ge Sn	Si Sb	B As	H P Te
$\chi$	2,4	2,5	2,6	2,8	3,0	3,5	4,0					
Element	Se	C S	J	Br	N Cl	O	F					

Cədvəl 5.5-dən görünür ki, Mendeleyev cədvəlindəki dövrlərdə soldan sağa doğru elektromənfiliyin ümumi artması, yarımqruplarda isə yuxarıdan aşağıya doğru azalması müşahidə olunur. I qrupun elementləri üçün elektromənfilik ən kiçik VII qrupun elementləri üçün isə böyük qiymət alır.

Əslinə qalsa, hər bir atomun müəyyən sabit elektromənfiliyə malik olduğunu demək olmaz. Çünki atomun elektromənfiliyi onun valent halından, daxil olduğu birləşmənin növündən və s. bu kimi amillərdən asılıdır. Lakin buna baxmayaraq, elektromənfilik anlayışı kimyəvi rabitələri və birləşmələrin xassələrini keyfiyyətcə izah etmək üçün əlverişlidir.

### § 5.7. Atom və ion radiusları

Elektronlar dalğa xassəsinə malik olduğuna görə atomların ölçüsünü dəqiq təyin etmək olmaz. Lakin sərbəst atomun radiusu olaraq atomun xarici elektron buludunun baş maksimumunun nüvədən olan nəzəri hesablanmış məsafəsinə götürmək olar. Bu, atomun orbital radiusu adlanır. Praktikada isə bir-biri ilə bu və ya digər növ kimyəvi rabitə yaratmış atomların radiusu effektiv

radius adlanır. Atomların effektiv radiusları molekulların və kristalların quruluşunu öyrənərkən təyin edilir.

Qeyd edək ki, atom və ion radiusu anlayışları şərtidir. Çünki həmin kəmiyyətlər molekul və ya kristal daxilində atomlar arasındakı məsafələrə əsasən təyin edilir. Bu məsafələr isə təkcə atomların növündən deyil, həm də onlar arasındakı kimyəvi rabitənin xarakterindən və maddənin aqreqat halından asılıdır.

Şərti olaraq qəbul etsək ki, atom və ionlar kürə formasındadır, onda nüvələr arası  $d$  məsafəsini iki qonşu hissəciyin radiusları cəminə bərabər hesab etmək olar. Aydındır ki, hər iki hissəcik eynidirsə, onda onların hər birinin radiusu  $d/2$  olar. Məsələn, metal natrium kristalında nüvələr arası məsafə  $3,2\text{Å}$  olduğundan, natrium üçün metallik atom radiusu  $1,6\text{Å}$ -dir.  $\text{Na}_2$  molekulunda nüvələr arası məsafə  $3,08\text{Å}$  və natrium atomu üçün kovalent radius  $1,54\text{Å}$  olar. Beləliklə, eyni bir element üçün atom radiusu kimyəvi rabitənin növündən asılıdır. Atomların kovalent radiuslarının ölçüsü həm də kimyəvi rabitənin tərtibindən asılıdır. Məsələn, birqat, ikiqat və üçqat rabitələrdə kimyəvi rabitənin karbon atomunun kovalent radiusu, uyğun olaraq  $0,77$ ,  $0,67$  və  $0,6\text{Å}$ -dir.

Atom və ionları bir-birinə toxunaraq tərpənməz yerləşən sərt kürəciklər hesab etmək olmaz. Məlumdur ki, hətta mütləq sıfır temperaturda molekul və kristallarda nüvələrin rəqsi hərəkəti baş verir. Bir çox hallarda atom və ionların radiuslarından kiçik məsafələrdə elektron buludunun sıxlığı sıfıra qədər azalmış olur. Digər tərəfdən isə atomun və ionun digər hissəciklərə təsir edə biləcəyi məsafə onların şərti radiusundan xeyli böyük ola bilər. Nəhayət, atom və onların «ölçüləri» onların qonşuları ilə qarşılıqlı təsirindən də asılıdır.

Sadə maddələr və həm də üzvi birləşmələrdə atom radiusu  $r_{at}$ , qeyri-üzvi birləşmələrdə isə ion radiusu  $r_{ion}$  anlayışlarından istifadə edilir.

Atom radiusları üç yerə bölünür: metallar üçün atom radiusları, qeyri-metallar üçün atomların kovalent radiusları və təsirsiz qazlar üçün atom radiusları.

Hal-hazırda əksər metalların quruluşu yaxşı məlumdur. Metallarda istənilən iki qonşu atomun mərkəzləri arasındakı məsafəni yarıya bölərək atom radiusunu tapmaq olar. Metallar üçün atom radiusları cədvəl 5.7-də verilmişdir. Bu cədvəldən görünür ki, Mendeleev cədvəlində hər bir dövrdə soldan sağa doğru atom radiusları kiçilir. Buna səbəb elektron laylarının sayı eyni qaldığı halda nüvənin yükünün artması və deməli, elektronların nüvə tərəfindən cəzb olunmasının artmasıdır.  $d$ -təbəqələri dolmaqda davam edən atomlar üçün, xüsusilə də VIII qrupa daxil olan bəzi atomlar üçün,  $r_{at}$  nisbətən yavaş azalır. Lantanidlər və aktinidlər üçün bu azalma daha zəifdir. Məsələn, Ce atomundan ( $1,83\text{Å}$ ) Lu atomuna ( $1,74\text{Å}$ ) qədər  $r_{at}$  cəmi  $0,09\text{Å}$  azalır.

**Cədvəl 5.7. Metallərin atom radiusları (Å)**  
(Q.B.Bokiy, DAN SSSR, 69,459,1953)

Metal	$r_{at}$	Metal	$r_{at}$	Metal	$r_{at}$	Metal	$r_{at}$
Li	1,55	Cu	1,28	Cs	2,68	Pr	1,82
Be	1,13	Zn	1,39	Ba	2,21	Eu	2,02
Na	1,89	Rb	2,48	La	1,87	Gd	1,79
Mg	1,60	Sr	2,15	Hf	1,59	Tb	1,77
Al	1,48	Y	1,81	Ta	1,46	Dy	1,77
K	2,36	Zr	1,60	W	1,40	Ho	1,76
Ca	1,97	Nb	1,45	Re	1,37	Er	1,5
Sc	1,64	Mo	1,39	Os	1,35	T	1,74
Ti	1,46	Tc	1,36	Ir	1,35	Yb	1,98
V	1,34	Ru	1,34	Pt	1,38	Lu	1,74
Cr	1,27	Rh	1,34	Au	1,44	Th	1,80
Mn	1,30	Pd	1,37	Hg	1,60	Pa	1,62
Fe	1,26	Ag	1,44	Tl	1,71	U	1,53
Co	1,25	Cd	1,56	Pb	1,75	Np	1,50
Ni	1,24	In	1,66	Ce	1,83		

Əsas yarımqruplarda atom radiusları yuxarıdan aşağı doğru artır, çünki bu atomlarda elektron laylarının sayı artır.

Əlavə yarımqruplarda isə birinci elementdən ikinci elementə keçdikdə  $r_{at}$  artır, ikinci elementdən üçüncüyə keçdikdə isə azalma baş verir. Bunu isə lantanid sıxılması ilə izah etmək olar.

5.8 cədvəlində qeyri-metalların kovalent radiusları verilmişdir. Qeyd edək ki, qeyri-metalların kovalent radiusları da uyğun sadə maddələrin molekullarında və kristallarında qonşu atomlar arasındakı məsafənin yarısı kimi hesablanır.

**Cədvəl 5.8. Qeyri-metalların kovalent radiusları (Å)**

Element	$r_{at}$	Element	$r_{at}$	Element	$r_{at}$
H	0,37	F	0,71	Ge	1,15
B	0,80	Si	1,18	As	1,25
C	0,77	P	0,95	Se	1,16
N	0,55	S	1,02	Br	1,14
O	0,60	Cl	0,99	Te	1,35
				J	1,33

Metal atomlarında olduğu kimi, dövri sistemin qruplarında sıra nömrəsi böyük olan qeyri-metal atomları üçün  $r_{at}$  böyük olur. Bu da elektron laylarının sayının artması ilə əlaqədar olaraq baş verir. Mendeleyev cədvəlindəki dövrlərdə qeyri-metal atomlarının radiusunun sıra nömrəsindən asılılığı isə mürəkkəbdir. Belə ki, məsələn, ikinci dövrdə  $r_{at}$  əvvəlcə azalır, sonra isə artmağa başlayır. Bu qanunauyğunluq kimyəvi rabitənin xüsusiyyətləri ilə izah olunur (cədvəl 5.9). Belə ki,  $Li_2$  molekulundan  $N_2$  molekuluna doğru atomlar arası məsafə azalır. Çünki bu molekullarda rabitənin möhkəmliyi getdikcə artır və həm də

nüvənin yükünün artması hesabına atomların ölçüləri kiçilir. N<sub>2</sub> molekulundan F<sub>2</sub> molekuluna doğru isə rəbitənin uzunluğu artır, möhkəmliyi isə azalır.

**Cədvəl 5.9. İkinci dövr atomları daxil olan eyni nüvəli ikiatomlu molekularda rəbitə enerjisi ilə rəbitənin uzunluğu**

Molekul	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
E <sub>rəb.</sub> , kkal/mol	25	69	114	225	118	37
Rəbitənin uzunluğu, Å	2,67	1,59	1,24	1,10	1,21	1,42

Təsirsiz qazların atomlarının (He, Ne, Ar, Kr, Xe) radiusları uyğun olaraq, 1,22; 1,60; 1,91; 2,01 və 2,20 Å-dir. Bu kəmiyyətlər həmin maddələrin alçaq temperaturalarda mövcud olan kristallarında atomlar arası məsafələrə əsasən tapılmışdır. Göründüyü kimi, burada da atomun sıra nömrəsi artdıqca r<sub>at</sub> böyük olur. Həm də görünür ki, təsirsiz qaz atomlarının radiusu uyğun dövrlərdə qeyri-metal atomlarının radiusundan böyükdür. Bu, onunla izah oluna bilər ki, təsirsiz qazların kristallarında atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir çox zəifdir; digər qeyri-metalların molekulalarında isə möhkəm kovalent rəbitə mövcuddur.

Qeyri-üzvi kimyada ion radiusu anlayışı böyük əhəmiyyət kəsb edir. Əgər baxılan kristal ionlardan ibarətdirsə (məsələn, Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>F<sup>2-</sup>), onda nüvələr arası məsafə r<sub>ion</sub> ion radiuslarının cəminə bərabərdir. Ona görə də iki toplanandan birini tapmaq üçün onların cəmindən başqa, həm də digər toplananı bilmək lazımdır. Bir sıra təcrübə və nəzəri tədqiqatlar əsasında qəbul edilmişdir ki, O<sup>2-</sup> və F<sup>-</sup> ionlarının radiusu, uyğun olaraq, 1,32 Å və 1,33 Å -dir. Bu kəmiyyətlərdən istifadə edərək atomlararası məsafələrə əsasən, digər ionların radiusu tapılır.

Məsələn, NaF kristalının rentgenoqramına əsasən müəyyən edilmişdir ki, Na və F nüvələri arasındakı məsafə 2,31 Å -dir. Deməli Na<sup>+</sup> ionunun radiusu 0,98 Å olacaqdır.

Cədvəl 5.10-da bəzi ionlar üçün r<sub>ion</sub> qiymətləri verilmişdir. Bu cədvəldən görünür ki, ionun yükü böyük olduqca ion radiusunun (r<sub>ion</sub>) dəyişməsi atom radiusunun (r<sub>at</sub>) dəyişməsi ilə müqayisədə daha böyükdür. Məsələn, r<sub>Mn<sup>2+</sup></sub>=0,80 Å; r<sub>Mn<sup>4+</sup></sub>=0,60 Å; r<sub>Cr<sup>3+</sup></sub>=0,63 Å; r<sub>Cr<sup>6+</sup></sub>=52 Å və s. Bu, onunla izah olunur ki, atomların müsbət ionlara (kationlara) çevrilməsi elektron təbəqələrinin ölçülərinin kiçilməsinə səbəb olur və özü də elektron çatışmazlığı çox olduqca bu kiçilmə daha çox olur.

5.10 cədvəlinə əsasən ion radiusları üçün aşağıdakı qanunauyğunluqları müəyyən etmək olar.

Oxşar elektron quruluşuna və eyni yükə malik olan ionlar üçün elektron laylarının sayı çox olduqca ion radiusu da böyük olur.

Eyni sayda elektronu olan ionlar (izoelektron ionlar) üçün yük artdıqca ion radiusu kiçilir. Məsələn, S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> sırasında ion radiusları, uyğun olaraq, 1,74 Å; 1,81 Å; 1,33 Å; 0,99 Å -dir. Müsbət ionlar üçün bu azalma daha güclüdür. Bunun iki əsas səbəbi vardır: birincisi, ionun yükü artdıqca elektronlar nüvə tərəfindən daha güclü cəzb olunurlar; ikincisi, yükü böyük

**Cədvəl 5.10. İon radiusları (Å)**  
(Cədvəldəki qiymətlər koordinasiya ədədi 6 olan hal üçündür)

İon	r	İon	r	İon	R	İon	R	İon	r
Li <sup>+</sup>	0,68	Cl <sup>5+</sup>	0,34	Cu <sup>2+</sup>	0,72	Ru <sup>4+</sup>	0,67	La <sup>3+</sup>	1,14
Be <sup>2+</sup>	0,35	Cl <sup>7+</sup>	0,27	Zn <sup>2+</sup>	0,83	Rh <sup>3+</sup>	0,68	Ce <sup>3+</sup>	1,07
B <sup>3</sup>	0,23	K <sup>+</sup>	1,33	Ga <sup>3+</sup>	0,62	Pd <sup>+2</sup>	0,80	Ce <sup>4+</sup>	0,94
C <sup>4+</sup>	0,16	Ca <sup>2+</sup>	0,99	Ge <sup>2+</sup>	0,73	Ag <sup>+</sup>	1,26	Rr <sup>3+</sup>	1,06
N <sup>3+</sup>	0,16	Sc <sup>3+</sup>	0,81	As <sup>3+</sup>	0,58	Cd <sup>2+</sup>	0,97	Nd <sup>3+</sup>	1,04
N <sup>5+</sup>	0,13	Ti <sup>4+</sup>	0,68	As <sup>5+</sup>	0,46	In <sup>3+</sup>	0,81	Pm <sup>3+</sup>	1,06
O <sup>2-</sup>	1,32	V <sup>5+</sup>	0,59	Se <sup>2-</sup>	1,91	Sn <sup>2+</sup>	0,93	Sm <sup>3+</sup>	1,00
F <sup>-</sup>	1,33	Cr <sup>3+</sup>	0,63	Se <sup>4+</sup>	0,50	Sn <sup>4+</sup>	0,71	Eu <sup>3+</sup>	0,97
Na <sup>+</sup>	0,97	Cr <sup>6+</sup>	0,52	Se <sup>6+</sup>	0,42	Sb <sup>3+</sup>	0,76	Gd <sup>3+</sup>	0,97
Mg <sup>2+</sup>	0,66	Mn <sup>2+</sup>	0,80	Br <sup>-</sup>	1,96	Sb <sup>5+</sup>	0,62	Tb <sup>3+</sup>	0,93
Al <sup>3+</sup>	0,51	Mn <sup>4+</sup>	0,60	Br <sup>5+</sup>	0,47	Te <sup>2-</sup>	2,11	Dy <sup>3+</sup>	0,92
Si <sup>4+</sup>	0,42	Mn <sup>7+</sup>	0,46	Rb <sup>+</sup>	1,47	Te <sup>4+</sup>	0,70	Ho <sup>3+</sup>	0,91
P <sup>3+</sup>	0,44	Fe <sup>2+</sup>	0,74	Sr <sup>2+</sup>	1,12	Te <sup>6+</sup>	0,56	Er <sup>3+</sup>	0,89
P <sup>5+</sup>	0,35	Fe <sup>3+</sup>	0,64	Y <sup>3+</sup>	1,06	J <sup>-</sup>	2,20	Tm <sup>3+</sup>	0,87
S <sup>2+</sup>	1,74	Co <sup>2+</sup>	0,72	Zr <sup>4+</sup>	0,87	J <sup>5+</sup>	0,62	Lu <sup>3+</sup>	0,85
S <sup>4+</sup>	0,37	Co <sup>3+</sup>	0,63	Nb <sup>5+</sup>	0,69	J <sup>7+</sup>	0,50	Hf <sup>4+</sup>	0,78
S <sup>6+</sup>	0,30	Ni <sup>2+</sup>	0,69	Mo <sup>6+</sup>	0,62	Cs <sup>+</sup>	1,67	Ta <sup>5+</sup>	0,68
Cl <sup>-</sup>	1,81	Cu <sup>+</sup>	0,96	Tc <sup>7+</sup>	0,56	Ba <sup>2+</sup>	1,34	W <sup>6+</sup>	0,62
Re <sup>7+</sup>	0,56	Hg <sup>2+</sup>	1,10	Bi <sup>5+</sup>	0,74	Th <sup>4+</sup>	1,02		
Os <sup>6+</sup>	0,69	Tl <sup>+</sup>	1,47	Po <sup>6+</sup>	0,67	Pa <sup>4+</sup>	0,65		
Ir <sup>4+</sup>	0,66	Tl <sup>3+</sup>	0,95	At <sup>7+</sup>	0,62	U <sup>6+</sup>	0,80		
Pt <sup>2+</sup>	0,80	Pb <sup>2+</sup>	1,20	Fr <sup>+</sup>	1,80	Np <sup>4+</sup>	0,95		
Pt <sup>4+</sup>	0,65	Pb <sup>4+</sup>	0,84	Ra <sup>2+</sup>	1,43	Pu <sup>4+</sup>	0,93		
Au <sup>3+</sup>	0,85	Bi <sup>3+</sup>	0,96	Ac <sup>3+</sup>	1,18	Am <sup>3+</sup>	1,07		

olan ionlar əks işarəli yükə malik olan ionlarla daha güclü qarşılıqlı təsirdə olur ki, bu da ionlar arası məsafənin, və deməli, onların radiuslarının kiçilməsinə səbəb olur. Mənfi ionların yükü artdıqca elektronlar ionun mərkəzindən itələnir. Lakin ikinci amil olduğu kimi qalır və özü də elektronların ionun mərkəzindən itəlməsinə nisbətən daha böyük olur.

Təsirsiz qazların atomlarındakı kimi xarici elektron təbəqəsinə ( $s$ - və  $p$ -təbəqələr) malik olan ionların radiusu, xarici layda  $d$ -elektronları olan ionların radiusundan böyükdür. Məsələn,  $K^+$  və  $Rb^+$  ionlarının radiusları  $1,33\text{Å}$  və  $1,47\text{Å}$  olduğu halda  $Cu^+$  ionunun radiusu  $0,96\text{Å}$  -dir. Bu, onunla əlaqədardır ki, Mendeleyev cədvəlindəki dövrlərdə  $s$ - və  $p$ -elementlərdən  $d$ -elementlərə keçdikdə nüvənin yükü artır. Məsələn,  $Z_K = 19$ ,  $Z_{Cu} = 29$ . Dövrlərdə həm də  $d$ -elementlərin eyni yüklü ionlarının radiusu  $Z$  artdıqca kiçilir. Məsələn,  $r_{Mn^{2+}} = 0,80\text{Å}$   $r_{Ni^{2+}} = 0,69\text{Å}$ .  $d$ -elementlərin ionlarının radiuslarının kiçilməsi  $d$ -sıxılma adlanır və bu, özünü xüsusilə VIII qrupun elementləri üçün göstərir.

Analoji olaraq, lantanidlərin ionlarının da radiusu elementin sıra nömrəsi artdıqca kiçilir. Məsələn,  $Ce^{3+}$  ionunun radiusu  $1,07\text{Å}$ ,  $Lu^{3+}$  ionunun radiusu isə  $0,85\text{Å}$  -dir. Bu qanunauyğunluq isə lantanid sıxılması adlanır. Lantanidlərin ionlarında elektron laylarının sayı eynidir. Nüvənin yükünün artması elektronların nüvəyə cəzb olunmasını gücləndirir və nəticədə ionların radiusu kiçilir.

Nəhayət, ion radiuslarının dəyişməsi periodikdir.

Qeyd edək ki, əksər hallarda ion radiusu anlayışı şərti xarakter daşıyır. Belə ki, müxtəlif birləşmələrdə  $r_{ion}$  kəmiyyətinin sabit qalması yalnız təqribi olaraq ödənilir. Bundan başqa, ionun yükü haqqında yalnız birqat və ikiqat ionlar üçün danışmaq olar, daha böyük yükə malik olan ionlar kristallarda, praktik olaraq, rast gəlinmir. Lakin ionların radiusunun dəyişməsi atomlar arası məsafələrin dəyişməsinə xarakterizə edir və bu da maddələrin bir çox xassələrini başa düşməyə imkan verir. Bundan başqa, ion radiuslarının dəyişməsindəki qanunauyğunluqlar, dövrü sistemdə yerləşməsi ilə əlaqədar olaraq, elementlərin birləşmələrinin bir çox xassələrini başa düşmək üçün çox vacibdir. Həm də nəzərə almaq lazımdır ki, məhlullarda çoxqat ionlar olur.

## § 5.8. Koordinasiya ədədi

Kristal maddədə hər bir atom və ya ion digər atomlar, ionlar və ya molekullarla əhatə olunmuşdur. Oksigen daxil olan turşuların çoxatomlu ionlarında, məsələn  $(PO_4)^{3-}$ ,  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(ClO_4)^-$  anionlarında, qeyri-metal atomunun ətrafında oksigen atomları yerləşirlər. Tədqiqatlar göstərir ki, atom və ya ionu əhatə edən qonşuların sayı istənilən qədər ola bilməz. Belə ki, bu say həmişə müəyyən olub, həm baxılan atomun (ionun) təbiətindən, həm də onun əhatəsində yerləşən hissəciklərdən asılıdır. Baxılan ionu və ya atomu bilavasitə əhatə edən hissəciklərin (ionların, atomların və ya molekulların) sayına onun koordinasiya ədədi deyilir. Məsələn  $(PO_4)^{3-}$ ,  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(ClO_4)^-$  ionlarında fosforun, kükürdün və xlorun koordinasiya ədədi dördə,  $(SO_3)^{2-}$ ,  $(CO_3)^{2-}$  və  $(NO_3)^-$  ionlarında isə kükürdün, karbonun və azotun: koordinasiya ədədi üçə bərabərdir.

Əksər metallar üçün koordinasiya ədədi 12-yə bərabərdir ki, bu da atomların maksimal sıx yerləşməsinə uyğun gəlir. Qeyd edək ki, atom və ionların radiusları onların koordinasiya ədədindən asılıdır. Məsələn, koordinasiya ədədi 8 olduqda Na atomunun metallik radiusu 1,6 Å olduğu halda, koordinasiya ədədi 12 olduqda 1,89 Å -dir. Atomların metallik radiuslarını adətən koordinasiya ədədinin 12-yə bərabər qiyməti üçün, ion radiuslarının isə koordinasiya ədədinin 6-ya bərabər qiyməti üçün verirlər. Belə ki,  $n$  koordinasiya ədədi 12-dən 8, 6 və 4-ə qədər azaldıqda  $n=12$  qiymətinə uyğun gələn  $r_{at}$  kəmiyyətini, uyğun olaraq 0,97; 0,96 və 0,88 əmsallarına vurmaq lazımdır. İonlar üçün isə  $n$  koordinasiya ədədi 6-dan 12,8 və 4-ə keçdikdə  $r_{ion}$  kəmiyyətini, uyğun olaraq, 1,12; 1,08 və 0,94 əmsallarına vurmaq lazımdır.

Birləşmələrdə ən çox rast gəlinən koordinasiya ədədləri 3,4 və 6-dır. Məsələn,  $Na^+$  və  $Cl^-$  ionları növbə ilə yerləşmiş natrium-xlor kristalında hər iki ion üçün koordinasiya ədədi 6-ya bərabərdir. Elektron quruluşu oxşar olan ionlar üçün, ionun ölçüləri artdıqca, bir qayda olaraq, koordinasiya ədədi də artır. Bunu IV qrupun əsas yarımqrupunun elementlərinin oksigen daxil olan turşularının anionları misalında göstərmək olar. Belə ki,  $(C^{4+}O_3)^{2-}$ ,  $(Si^{4+}O_4)^{4-}$  və  $[Sn^{4+}(OH)_6]^{2-}$  ionlarında  $A^{4+}$  ionunun ölçülərinin böyüməsinə uyğun olaraq onun koordinasiya ədədi də 3,4 və 6 olur, yəni böyüyür.



## VI FƏSİL. Çoxelektronlu atomların kvant ədədləri

### § 6.1. Atomun tam orbital və tam spin kvant ədədləri

Çoxelektronlu atomda, mərkəzi sahə yaxınlaşmasından fərqli olaraq, elektronlar arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə aldıqda ayrı-ayrı elektronların  $\ell_i$  orbital kvant ədədləri öz mənasını itirir. Çünki elektronlar arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alındığı üçün hər bir elektronun hərəkət etdiyi xarici sahə artıq sferik-simmetrik (mərkəzi) sahə olmayacaqdır. Ona görə də hər bir elektron üçün orbital və spin momentlərinin deyil, yalnız elektronların hamısının tam orbital və spin momentinin fiziki mənası vardır. Çünki atom bütövlükdə sferik simmetriyaya malik olduğu üçün məhz bu kəmiyyətlər və onların üstün istiqamət üzrə proyeksiyaları saxlanılır.

Kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən atomun tam orbital momenti  $L$  və tam spin momenti  $S$  üçün aşağıdakı ifadələr doğrudur:

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \quad (6.1)$$

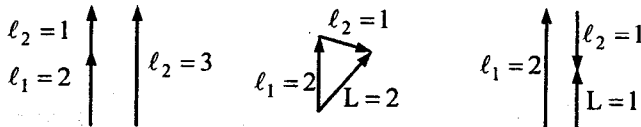
$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \quad (6.2)$$

Burada  $L$  - tam orbital,  $S$  - tam spin kvant ədədi adlanır.

Tam orbital kvant ədədi  $L$  ayrı-ayrı elektronların  $\ell_i$  orbital kvant ədədləri vasitəsilə təyin olunur.  $L$  - müsbət tam və sıfıra bərabər qiymətlər alır. Belə ki, qapalı elektron təbəqələri  $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$  və s. üçün  $L$  sıfıra bərabərdir və ona görə atomun müxtəlif halları üçün  $L$  kvant ədədini hesablayarkən yalnız dolmamış təbəqələrdəki elektronları nəzərə almaq lazımdır. Dolmamış təbəqədə yerləşən və orbital kvant ədədləri  $\ell_1$  və  $\ell_2$  olan iki elektron üçün  $L$  kvant ədədi

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \dots, |\ell_1 - \ell_2| \quad (6.3)$$

qiymətlərini alır.  $\ell_2 < \ell_1$  olduqda bu qiymətlərin sayı  $2\ell_2 + 1$ ,  $\ell_1 < \ell_2$  olduqda isə  $2\ell_1 + 1$  olur. Məsələn, iki dənə  $p^-$  elektron üçün  $\ell_1 = \ell_2 = 1$  və  $L = 2, 1, 0$  qiymətləri alınır; iki dənə  $p^-$  və  $d^-$  elektron üçün  $\ell_1 = 1$ ,  $\ell_2 = 2$  olduğundan  $L = 3, 2, 1$  qiymətləri alınır. Şerti olaraq bu toplanmanı vektorial sxemlə göstərə bilərik (şəkil 6.1).



Şəkil 6.1

Əgər  $\ell_i \neq 0$  olan üç elektron varsa, onda momentlərin toplanması ardıcıl surətdə həyata keçirilir: əvvəlcə iki elektron üçün  $\ell_i$  toplanır və  $L$ -in qiymətləri tapılır. Sonra isə  $L$ -in hər bir qiyməti  $\ell_3$  ilə toplanır.

Ümumi halda, əgər atomda tam dolmamış təbəqələrin sayı iki və daha çoxdursa, onda əvvəlcə hər bir təbəqə üçün  $L$  tapılır və sonra ardıcıl surətdə toplamaq yolu ilə atom üçün  $L$  tapılır. Məsələn, iki müxtəlif təbəqə varsa və onlar üçün yekun orbital momentlər  $L_1$  və  $L_2$  olmuşdursa, onda atom üçün

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2| \quad (6.4)$$

olar.

Tam orbital momentin aldığı qiymətlərə uyğun atomun hallarını latın əlifbasının baş hərfləri ilə aşağıdakı kimi işarə etmək qəbul olunmuşdur:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (6.5)$$

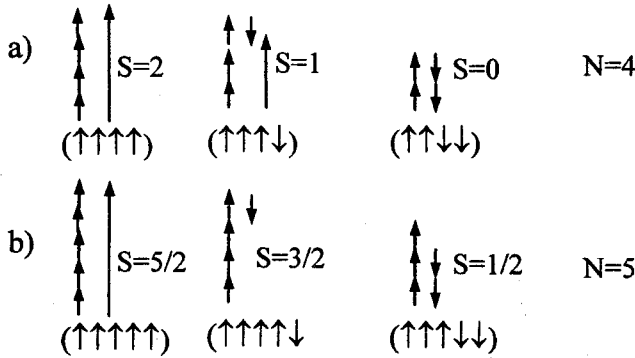
S, P, D, F, G, H, ...

Atomun tam spin kvant ədədi  $S$  və  $L$  kvant ədədinin tapılmasına oxşar olaraq təyin edilir. Belə ki, qapalı təbəqələr üçün  $S=0$  olur və ixtiyari elektron sisteminin tam spinini dolmamış təbəqələrdəki elektronların spinləri ilə təyin olunur. Atomun tam spin kvant ədədi  $S$  aşağıdakı diskret qiymətləri ala bilər:

$$S = \frac{N}{2}; \frac{N}{2} - 1; \frac{N}{2} - 2, \dots, \frac{1}{2} \quad (6.6)$$

Burada  $N$ -dolmamış təbəqədəki cütləşməmiş elektronların sayıdır.

$N$ -ədədinin cüt və ya tək olmasından asılı olaraq  $S$  kvant ədədinin qiymətləri tam və ya yarım tam olacaqdır. Elektronlarının sayı cüt ( $N=4$ ) və tək ( $N=5$ ) olan hallar üçün spin momentlərinin toplanmasının vektor sxemi şəkil 6.2-də göstərilmişdir.



Şəkil 6.2.

Atomun  $\vec{L}$  tam orbital momentinin və  $\vec{S}$  tam spin momentinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyaları, uyğun olaraq,  $M_L$  və  $M_S$  kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən  $L$  və  $S$  kvant ədədlərinin verilmiş qiymətində  $M_L$  və  $M_S$  kvant ədədləri aşağıdakı qiymətləri alır:

$$M_L = L, L - 1, \dots, -L + 1, -L \text{ cəmi } 2L + 1 \text{ sayda qiymət} \quad (6.7)$$

$$M_S = S, S - 1, \dots, -S + 1, -S \text{ cəmi } 2S + 1 \text{ sayda qiymət} \quad (6.8)$$

## § 6.2. Spin-orbital qarşılıqlı təsir. Tam moment kvant ədədi

Atomda tam orbital və spin momentlərinin hər biri maqnit momenti ilə əlaqədar olduğu üçün onlar bir-birindən asılıdır. Tam orbital moment ilə tam spin momentinin yaratdığı maqnit sahələrinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri spin-orbital qarşılıqlı təsiri adlanır. Spin-orbital qarşılıqlı təsir atom termlərinin əlavə parçalanması ilə əlaqədar olan bir sıra incə effektlərin meydana çıxmasına səbəb olur və atom spektrlərinin incə quruluşunu, xüsusi halda isə qələvi metalların spektrlərinin dublet quruluşunu izah etməyə imkan verir.

Məlumdur ki, spin-orbital qarşılıqlı təsir üçün Hamilton operatoru

$$\hat{H}_{c,o} = \sum_{i=1}^n A_i(r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (6.9)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada  $n$ -elektronların sayı,  $\ell_i$  və  $s_i$  uyğun olaraq,  $i$ -ci elektronun orbital və spin momentləri,

$$A_i(r_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \quad (6.10)$$

isə spin-orbital qarşılıqlı təsir sabitidir.

(6.10) ifadəsində  $m$ -elektronun kütləsi,  $c$ -ışıq sürəti,  $r_i$ - $i$ -ci elektronun nüvədən olan məsafəsi,  $V(r_i)$ -elektron yerləşən nöqtədə sahənin potensialıdır. Məlum olan

$$(\vec{\ell} + \vec{s})^2 = \ell^2 + s^2 + 2(\vec{\ell} \cdot \vec{s}) \quad (6.11)$$

ifadəsindən istifadə edərək (6.3) düsturunu

$$\hat{H}_{c,o} = \frac{1}{2} \sum A_i(r_i) [(\vec{\ell} + \vec{s})^2 - \ell_i^2 - s_i^2] \quad (6.12)$$

kimi yaza bilərik.

(6.12) ifadəsindən görünür ki, spin-orbital qarşılıqlı təsiri atomun tam orbital  $\vec{L}$  və tam spin  $\vec{S}$  momentlərindən başqa, həm də onların cəmindən asılı olmalıdır. Bununla əlaqədar olaraq atomun tam orbital momenti ilə tam spin momentinin cəminə bərabər olan tam moment anlayışı daxil etmək lazım gəlir.

Atomun tam momentini  $\vec{J}$  ilə işarə etsək,

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (6.13)$$

olar.  $|\vec{L}|$  və  $|\vec{S}|$  kimi  $|\vec{J}|$  kəmiyyəti də kvantlanır və  $J$  kvant ədədi ilə xarakterizə olunur:

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (6.14)$$

$J$ - tam moment kvant ədədi adlanır və yalnız müsbət tam və yarım tam qiymətlər alır:

$$J = L+S, L+S-1, \dots, L-S+1, |L-S| \quad (6.15)$$

$L > S$  olduqda  $J$  kvant ədədinin ala bildiyi qiymətlərin sayı  $2S+1$ ,  $L < S$  olduqda isə  $2L+1$  olur.

Tam momentin üstün istiqamət üzrə proeksiyası  $M_J$  kvant ədədi ilə xarakterizə olunur və o, aşağıdakı kimi  $2J+1$  sayda müxtəlif qiymətlər alır:

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J \quad (6.16)$$

Müəyyən edilmişdir ki, spin-orbital qarşılıqlı təsirin enerjisi

$$E_{c.o} = \frac{1}{2} \bar{A} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (6.17)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada

$$\bar{A} = \sum_i \int \psi^* A_i(r_i) \psi d\tau \quad (6.18)$$

spin-orbital qarşılıqlı təsir nəzərə alınmayan halda atomu  $\psi$  - dalğa funksiyası vasitəsilə hesablanmış kəmiyyətdir.

$L$  və  $S$  kvant ədədlərini, həm də  $J$  tam moment kvant ədədini daxil etmək üçün yuxarıda istifadə olunan üsullar nisbətən zəif spin-orbital qarşılıqlı təsir olan hallar üçün, yəni atomun ayrıca tam orbital və yarıca tam spin momenti haqqında danışmaq mümkün olan ilkin yaxınlaşma üçün doğrudur. Belə yaxınlaşma Rassel-Saunders əlaqəsi və ya LS əlaqəsi adlanır. Bu yaxınlaşma o zaman doğrudur ki, hər bir elektronun orbital momenti ilə spin momenti arasındakı qarşılıqlı təsir elektronların tam orbital və tam spin momentləri arasındakı qarşılıqlı təsir elektronların tam orbital və tam spin momentləri arasındakı qarşılıqlı təsirdən kiçik olsun. Belə şərt adətən sıra nömrəsi artdıqca Rassel-Saunders yaxınlaşması artıq tətbiq oluna bilmir və əvvəlcə hər bir elektron üçün orbital və spin momentlərini cəmləmək lazımdır:

$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i \quad (6.19)$$

sonra isə ayrı-ayrı elektronların  $\vec{j}_i$  tam momentlərini toplamaq lazımdır. Bu yaxınlaşma jj-əlaqəsi adlanır.

### § 6.3. Atomun əsas termininin tapılması

Atom spektroskopiyasından məlum olan təcrübi faktlar və atomların müxtəlif hallarının nəzəri hesablanması əsasında atom hallarının və onların enerjiyə görə ardıcılığının təsnifatı üçün ümumi qaydalar tapılmışdır.

Atomun müəyyən enerjiyə malik hər bir halı bu atomun termi adlanır. LS-əlaqə yaxınlaşmasında termlərin təsnifatı atomun tam orbital momenti  $L$ , tam spin momenti  $S$  və tam momentinin  $J$  qiymətlərinə uyğun olaraq aparılır. Term  $2S+1L_J$  kimi işarə olunur. Məsələn,  $S=1$ ,  $L=1$ ,  $J=2$  olarsa term  ${}^3P_2$  kimi işarə olunur. Burada  $L$  tam orbital kvant ədədinin aldığı qiymətlərə uyğun olaraq atomun hallarının işarələnməsi qaydasından istifadə edilir. Sol tərəfdə yuxarıda indeks kimi termin multipletliyi göstərilir. Multipletlik tam spin  $S$  vasitəsilə təyin olunur ( $2S+1$ ) və tam spinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyasının mümkün olan qiymətlərinin sayını göstərir. Spindən asılı olaraq multipletliyə görə hallar aşağıdakı kimi adlanır.

$S=0$	$2S+1=1$	singlet
$S=1/2$	$2S+1=2$	duplet
$S=1$	$2S+1=3$	triplet
$S=3/2$	$2S+1=4$	kvartet və s.

Atomun verilmiş elektron konfigurasiyası üçün bir neçə term ola bilər. Bu termlərin enerjiyə görə yerləşməsi ardıcılığı Hundun təcrübi faktlara əsasən tapdığı aşağıdakı qaydalarla müəyyən olunur.

1. Multipletliyi böyük olan term daha kiçik enerjiyə malikdir.

2. Multipletliyi eyni olan termlər içərisində L kvant ədədi maksimum olan term daha kiçik enerjiyə malikdir.

3. Əgər atomun baxılan elektron konfigurasiyasında təbəqə yarından az dolmuşdursa, J kvant ədədinin kiçik qiymətinə, təbəqə yarından çox dolmuşdursa, J kvant ədədinin böyük qiymətinə uyğun term daha kiçik enerjiyə malikdir.

Hund qaydaları yalnız əsas halın termini təyin etmək üçün tətbiq oluna bilər. Bu məqsədlə aşağıdakı qaydalardan ardıcıl surətdə istifadə etmək lazımdır:

1. Atomun dolmamış təbəqələrinin elektron konfigurasiyası yazılır.

2. Elektronlar xanələrdə elə yerləşdirilir ki, Hundun birinci və ikinci qaydalarına uyğun olaraq S və L üçün maksimal qiymətlər alınsın, yəni elə konfigurasiya tərtib edilir ki, cütləşməmiş spinə və  $m_l$  kvant ədədinin maksimal qiymətlərinə malik olan elektronların sayı maksimal olsun.

3. Cütləşməmiş spinə malik olan elektronlar üçün  $m_l$  kvant ədədlərini toplayaraq  $M_L$  kvant ədədi tapılır.  $M_L$  kvant ədədinin qiymətinə əsasən L kvant ədədi müəyyən edilir.

4. Cütləşməmiş spinə malik elektronların sayına əsasən S kvant ədədi və deməli, termin multipletliyi təyin olunur.

5. Hundun üçüncü qaydasına uyğun olaraq J kvant ədədi tapılır.

Bu qaydalardan istifadə edilməsinə aid bir neçə misala baxaq.

I. Karbon atomunun əsas halı:

1.  $2p^2$ .

2.  $m_l$  1 0 -1



3.  $M_L = 1, L = 1$ ; P – term.

4.  $S = 1$ , deməli, multipletlik  $2S + 1 = 3$

5.  $|L - S| \leq J \leq L + S$ , yəni  $0 \leq J \leq 2$ . J kvant ədədinin mümkün olan qiymətləri  $J = 0, 1, 2$ . Təbəqə yarından az dolduğuna görə J kvant ədədinin ən kiçik qiyməti  $J = 0$  götürülməlidir. Deməli, karbon atomunun əsas halının termi  $^3P_0$  olmalıdır.

II. Oksigen atomunun əsas halı:

1.  $2p^4$

2.  $m_l$  1 0 -1



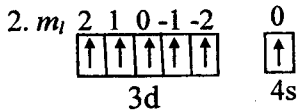
3.  $M_L = -1$  deməli,  $L = 1$ ; P – term.

4.  $S = 1$ , deməli, multipletlik  $2S + 1 = 3$

5.  $0 \leq J \leq 2$ ,  $J = 0, 1, 2$ . Təbəqə yarından çox dolduğuna görə  $J$  kvant ədədinin maksimal qiyməti  $J = 2$  götürülməlidir. Deməli, oksigen atomunun əsas halının termi  $^3P_2$  olmalıdır.

III. Xrom atomunun əsas halı:

1.  $3d^5 4s^1$



3.  $M_L = 0$ , deməli,  $L = 0$ ; S – term.

4.  $S = 3$ , deməli, multipletlik  $2S + 1 = 7$ ;

5.  $J$  üçün yalnız bir dənə qiymət alınır:  $J = 3$ . Beləliklə, xrom atomunun əsas halının termi  $^7S_3$  olmalıdır.

#### § 6.4. Atomun verilmiş elektron konfigurasiyasının termlərinin tapılması

Yuxarıda göstərilən qaydalar atomun yalnız əsas termini tapmağa imkan verir. Atomun baxılan elektron konfigurasiyasının bütün termlərini tapmaq üçün isə xüsusi üsullardan istifadə etmək lazım gəlir. Məsələn,  $p^2$  konfigurasiyasının (məsələn, karbon atomunun əsas halı) termlərinin tapılmasına baxaq. Bu məqsədlə  $M_L$  və  $M_S$  kvant ədədlərinin müxtəlif qiymətləri üçün mümkün olan mikrohallar cədvəlini quraq.

$$M_L = m_{\ell_1} + m_{\ell_2}; m_{\ell_1} = 1, 0, -1; m_{\ell_2} = 1, 0, -1$$

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2;$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}; m_{s_1} = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; m_{s_2} = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$M_S = 1, 0, -1.$$

6.1 cədvəlində  $M_L$  və  $M_S$ -in müəyyən qiymətlərinə bir xanə uyğun gəlir və özü də  $M_L$  və  $M_S$  kvant ədədlərinin bu qiymətlərinə  $m_{\ell}$  və  $m_s$  kvant ədədləri ilə fərqlənən bir neçə hal uyğun gələ bilər. Məsələn,  $M_L=2$ ,  $M_S=1$  qiymətlərinə yalnız  $m_{\ell_1} = m_{\ell_2} = 1$  və  $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$  olan hal uyğun gəldiyi halda,  $M_L=0$ ,  $M_S=0$  qiymətləri üçün aşağıdakı üç dənə mikrohal mümkündür:

1)  $m_{\ell_1} = m_{\ell_2} = 0$ ;  $m_{s_1} = 1/2$ ,  $m_{s_2} = -1/2$ ;

2)  $m_{\ell_1} = 1$ ;  $m_{\ell_2} = -1$ ;  $m_{s_1} = 1/2$ ,  $m_{s_2} = -1/2$ ;

3)  $m_{\ell_1} = -1$ ;  $m_{\ell_2} = 1$ ;  $m_{s_1} = 1/2$ ,  $m_{s_2} = -1/2$ .

Cədvəl 6.1.  $p^2$  konfigurasiyası üçün olan mikrohallar

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2	$\begin{array}{cc} + & + \\ \diagdown & / \\ 1 & 1 \end{array}$	$\begin{array}{cc} + & - \\ \diagdown & / \\ 1 & 1 \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & - \\ \diagdown & / \\ 1 & 1 \end{array}$
1	$\begin{array}{cc} + & + \\ \diagdown & / \\ 1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{cc} + & - \\ \diagdown & / \\ 1 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{cc} - & + \\ \diagdown & / \\ 1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & - \\ \diagdown & / \\ 1 & 0 \end{array}$
0	$\begin{array}{cc} + & + \\ \diagdown & / \\ 0 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{cc} + & + \\ \diagdown & / \\ 1 & -1 \end{array}$	$\begin{array}{cc} + & - \\ \diagdown & / \\ 0 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{cc} + & - \\ \diagdown & / \\ -1 & 1 \end{array}$ $\begin{array}{cc} - & + \\ \diagdown & / \\ 1 & -1 \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & - \\ \diagdown & / \\ 0 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{cc} - & - \\ \diagdown & / \\ 1 & -1 \end{array}$
-1	$\begin{array}{cc} + & + \\ \diagdown & / \\ -1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{cc} + & - \\ \diagdown & / \\ -1 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{cc} - & + \\ \diagdown & / \\ -1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & - \\ \diagdown & / \\ -1 & 0 \end{array}$
-2	$\begin{array}{cc} + & + \\ \diagdown & / \\ -1 & -1 \end{array}$	$\begin{array}{cc} + & - \\ \diagdown & / \\ -1 & -1 \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & - \\ \diagdown & / \\ -1 & -1 \end{array}$

Cədvəldə Pauli prinsipinə uyğun olmayan halları nəzərə almamaq lazımdır. Bizim baxdığımız konfigurasiya üçün belə halların sayı altıya bərabərdir və həmin halların üstündən xətt çəkilmişdir. Sonra isə termləri təyin etmək üçün ixtiyari mikrohaldan başlamaq olar. Lakin adətən  $M_S$  və  $M_L$  kvant ədədlərinin maksimal qiymətinə uyğun olan hal götürülür. Bizim baxdığımız misalda bu hal  $M_S=1$ ,  $M_L = 1$  qiymətlərinə uyğundur. Proyeksiyaların bu qiymətlərində  $S=1$ ,  $L=1$  qiymətləri və deməli,  $^3P$  termi uyğun gəlir. Bu term üçün  $m_l$  və  $m_s$  kvant ədədlərinin doqquz dənə müxtəlif kombinasiyası olmalıdır. Doğrudan da,

$$\begin{aligned} M_L &= 1, 0, -1 \\ M_S &= 1, 0, -1 \end{aligned}$$

Cədvəldə bu kombinasiyalar çərçivəyə alınmışdır. Əgər xanədə  $m_l$  və  $m_s$  kvant ədədlərinin iki və daha çox kombinasiyası varsa, onda onların ixtiyari birini götürmək olar. Sonra isə  $M_L$  və  $M_S$  kvant ədədlərinin digər qiyməti, məsələn,  $M_L=2$ ,  $M_S=0$  götürülür. Proyeksiyaların bu qiymətlərinə  $L=2$ ,  $S=0$  qiymətləri və deməli,  $^1D$  termi uyğun gəlir. Bu term üçün isə  $m_l$  və  $m_s$  kvant ədədlərinin beş müxtəlif kombinasiyası mövcud ola bilər. Doğrudan da,  $M_L=2, 1, 0, -1, -2$ ;  $M_S=0$ . 6.1 cədvəlində bu kombinasiyalar çevrə daxilində yazılmışdır.  $^3P$  və  $^1D$  termlərinə məxsus olan mikrohaları ayırdıqdan sonra yalnız bir dənə  $M_L=0$ ,  $M_S=0$  halı qalır ki, buna da  $L=0$ ,  $S=0$  qiymətləri və deməli,  $^1S$  termi uyğun gəlir.

Beləliklə,  $p^2$  konfigurasiyası üçün mümkün olan bütün termləri tapmış oluruq:  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ .

Hund qaydasına görə bu termlərin enerjiyə görə yerləşməsi ardıcılığı  $E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)$  olar. Hər bir termin cırlaşma tərtibi  $(2L+1)(2S+1)$  olduğundan  $^3p$  termi üçün cırlaşma tərtibi doqquz,  $^1D$  termi üçün beşdir.  $^1S$  termi isə cırlaşmamışdır.

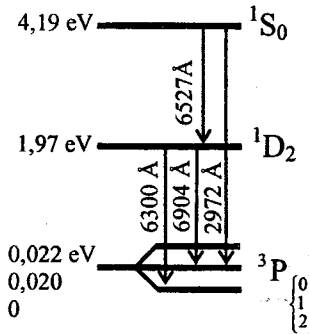
$^3p$  termi üçün  $J=0,1,2$  qiymətləri mümkündür. Hundun üçüncü qaydasına görə  $^3p_0$  termi minimum enerjiyə malikdir. Deməli,  $p^2$  konfigurasiyasının əsas termi  $^3P_0$  olar.  $^1D$  və  $^1S$  üçün uyğun olaraq,  $J=2$  və  $J=0$  olduğundan bu termlər  $^1D_2$  və  $^1S_0$  kimi yazılırlar. 6.2 cədvəlində ekvivalent və ekvivalent olmayan bəzi elektron konfigurasiyaları üçün mümkün olan termlər göstərilmişdir.

**Cədvəl 6.2. Ekvivalent və ekvivalent olmayan bəzi elektron konfigurasiyalarının termləri**

Ekvivalent elektronlar		Ekvivalent olmayan elektronlar	
Konfigurasiya	Termlər	Konfigurasiya	Termlər
$s, p^6, d^{10}$	$^1S$	$s^1 s^1$	$^3S, ^1S$
$p^1, p^5$	$^2P$	$s^1 p^1$	$^3P, ^1P$
$p^2, p^4$	$^3P, ^1D, ^1S$	$s^1 d^1$	$^3D, ^1D$
$p^3$	$^4S, ^1D, ^2P$	$p^1 p^1$	$^3D, ^3P, ^3S$
$d^1, d^9$	$^2D$		$^1D, ^1P, ^1S$
$d^2, d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$		

Qeyd edək ki, verilmiş təbəqədə  $K$  sayda ekvivalent elektron daxil olan konfigurasiyanın termləri qapalı təbəqəyə tamamlanmaq üçün  $K$  sayda elektronu çatmayan konfigurasiyanın termləri ilə eynidir. Məsələn,  $p^2$  və  $p^4$ ,  $d^1$  və  $d^9$  konfigurasiyalarının termləri eynidir. Qapalı təbəqələr üçün həminə bir dənə term vardır:  $^1S$ .

Həm ekvivalent, həm də ekvivalent olmayan elektronlar daxil olan konfigurasiyanın termlərini təyin edərkən əvvəlcə ekvivalent elektronların termlərini tapmaq, sonra isə  $L$  və  $S$  kəmiyyətlərinin mümkün olan kombinasiyalarını götürməklə lazım olan termləri təyin etmək olar.



**Şəkil 6.3. Oksigen atomunun  $1s^2 2s^2 2p^4$  elektron konfigurasiyasından alınan termlərə uyğun enerji səviyyələri**



Məsələn,  $2s^1 2p^3$  konfigurasiyasının termlərini tapmaq.  $s^1$  konfigurasiyasının termi  $^2S$ ,  $p^3$  konfigurasiyasının termləri isə (cədvəl 6.2)  $^4S$ ,  $^1D$ ,  $^2P$  olar. Bu termlər üçün L və S kvant ədədlərinin mümkün olan kombinasiyalarına əsasən  $s^1 p^3$  konfigurasiyasının termlərini tapırıq:  $^5S$ ,  $^3D$ ,  $^3P$ ,  $^3S$ ,  $^1D$ ,  $^1P$ .

Termlərin enerjilərinin fərqi adətən kimyəvi rabitələrin və kimyəvi reaksiyaların enerjiləri ilə müqayisə olunan qiymətlər alır. Məsələn, karbon atomunun  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektron konfigurasiyasının  $^1D$  və  $^1S$  termləri  $^3P$  terminə nisbətən uyğun olaraq, 25 kkal/mol və 56 kkal/mol (105 və 235 kC/mol) çox enerjiyə malikdir.  $1s^2 2s^1 2p^3$  konfigurasiyasının  $^5S$  terminin enerjisi isə  $^3P$  termin enerjisindən 96 kkal/mol (402 kC/mol) qədər çoxdur. Oksigen atomunun əsas halının  $1s^2 2s^2 2p^4$  elektron konfigurasiyasından alınan termlərin yerləşməsi ardıcılığı və nisbi enerjiləri 6.3 şəklində göstərilmişdir. Atomu bir elektron konfigurasiyasından digərinə keçirmək üçün (məsələn,  $s^2 p^2 \rightarrow s^1 p^3$ ) lazım olan enerji sərf olunma enerjisi adlanır.

### § 6.5. Atomun orbital və spin maqnit momentləri

Atomun mexaniki momentə malik olması göstərir ki, o, həm də maqnit momentinə malik olmalıdır. Bu momentlər isə atomda elektronların hərəkəti ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq atomda elektronun maqnit momenti üçün ifadə tapmaq olar. Lakin biz burada əyanilik naminə klassik anlayışlardan istifadə etməklə kifayətlənəcəyik.

Qapalı orbit üzrə hərəkət edən elektron maqnit sahəsi yaradır. Orbitin ölçülərinə nisbətən çox böyük məsafələrdə bu maqnit sahəsi maqnit dipolunun yaratdığı sahə kimi hesablanı bilər:

$$\mu = I\Omega \quad (6.20)$$

Burada I-cərəyan şiddəti,  $\Omega$ -orbitin əhatə etdiyi müstəvinin sahəsidir.

Radiusu  $r$  olan dairəvi orbit üçün elektromaqnit vahidlərində maqnit momenti

$$\mu = \frac{\pi r^2 J}{c} \quad (6.21)$$

olar. Elektronun sürəti  $v$  olarsa, onun fırlanma periodu  $T = 2\pi r / v$  və dairəvi cərəyanın şiddəti

$$J = -\frac{e}{T} = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (6.22)$$

olar. Elektron üçün orbital momenti  $L = mvr$  olduğunu nəzərə alsaq

$$\mu = -\frac{evr}{2c} = -\frac{emvr}{2mc} = -\frac{e}{2mc} L = \gamma L \quad (6.23)$$

yaza bilərik. Burada  $\gamma = e/2mc$  - qiromaqnit nisbətidir. (6.23) ifadəsində mənfəi işarəsi göstərir ki, elektronun yükü mənfəi olduğuna görə maqnit və mexaniki momentlər əks istiqamətdə yönəlir. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)}$$

$$\mu = -\sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{e\hbar}{2mc} = -\sqrt{\ell(\ell+1)} \beta_M \quad (6.24)$$

alırıq. Burada  $\ell$  -orbital kvant ədədidir.  
(6.24) ifadəsində

$$\beta_M = \gamma \hbar = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2731 \cdot 10^{-21} \frac{erg}{Qc} \quad (6.25)$$

kəmiyyəti Bor maqnetonu adlanır və maqnit momentinin atom vahididir.

(6.23) düsturunda  $\gamma$  kəmiyyəti, yəni qiromaqnit nisbət, görüldüyü kimi, elektronun orbital maqnit momentinin onun orbital mexaniki momentinə nisbətini müəyyən edir.

Aydındır ki, orbital maqnit momenti  $\vec{\mu}$  vektorunun seçilmiş istiqamətdə, məsələn,  $Z$  oxu istiqamətində  $\mu_z$  proyeksiyası orbital mexaniki momentin həmin istiqamət üzrə  $L_z = \hbar m_l$  proyeksiyası ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$\mu_z = -\gamma L_z = -\gamma m_l \hbar = -m_l \beta_M \quad (6.26)$$

Burada  $m_l$  -maqnit kvant ədədidir.

Elektronun orbital hərəkəti ilə əlaqədar olaraq atomun maqnit momentinə malik olması nəticəsində atom xarici maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Klassik elektrodinamikaya görə bu qarşılıqlı təsirin enerjisi

$$E = -\vec{\mu} \vec{B} = -|\vec{\mu}| |\vec{B}| \cos \theta \quad (6.27)$$

düsturu ilə hesablanmalıdır. Burada  $\vec{B}$  xarici maqnit sahəsinin induksiya vektoru,  $\theta$  isə  $\vec{\mu}$  və  $\vec{B}$  vektorları arasındakı bucaqdır.  $Z$  oxunu xarici maqnit sahəsi, yəni  $\vec{B}$  vektoru istiqamətində yönəltmək

$$|\vec{\mu}| \cos \theta = \mu_z = -m_l \beta_M \quad (6.28)$$

və

$$E = m_l \beta_M |\vec{B}| \quad (6.29)$$

yaza bilərik. (6.29) düsturu ilə təyin olunan iki qonşu səviyyənin enerjiləri fərqi  $\beta_M |\vec{B}|$  kəmiyyətinə bərabərdir və  $\ell$  və  $m_l$  kvant ədədlərindən asılı deyildir.

Beləliklə, aydın olur ki, xarici maqnit sahəsində atomda bir elektronun enerjisi yalnız  $n$  baş kvant ədədindən deyil, həm də  $m_l$  maqnit kvant ədədindən asılıdır. Maqnit kvant ədədi adı da elə buradan götürülmüşdür.

Orbital maqnit momentinə oxşar olaraq atomda elektron üçün spin maqnit momenti də təyin olunur (6.23 düsturuna bax):

$$\mu_s = -\gamma_s S \quad (6.30)$$

Lakin təcrübələr göstərir ki, spin qiromaqnit nisbəti  $\gamma_s$  orbital hiromaqnit nisbətindən 2 dəfə çox olmalıdır, yəni  $\gamma_s = 2\gamma \frac{e}{mc}$  və

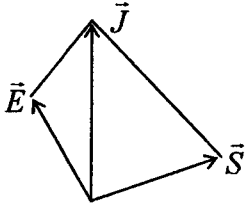
$$\mu_s = -2\gamma S = -2 \cdot \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} \gamma = -2 \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} \beta_M \quad (6.31)$$

Dirak göstərmişdir ki, burada 2 vurğu elektrona relyativistik kvant mexanikası təsəvvürləri əsasında baxılması nəticəsində meydana çıxır. Son vaxtlar aparılan nəzəri və təcrübi tədqiqatlar göstərir ki, (6.31) ifadəsindəki vurğu 2-dən bir qədər çox olub 2,0023-ə bərabərdir.

(6.26) düsturuna oxşar olaraq spin maqnit momentinin xarici maqnit sahəsi üzrə proyeksiyası üçün

$$\mu_s = 2m_s\beta_M = \pm\beta_M \quad (6.32)$$

yazılır. Burada  $m_s$ -spin maqnit kvant ədədidir və (6.32)-dən göründüyü kimi, o, yalnız  $\pm 1/2$  qiymətlərini ala bilər. (6.32) ifadəsindən 2 vurğunun təcrübə ilə sıx əlaqəsi aydın görünür. Belə ki, Ştern-Herlax təcrübəsi də göstərir ki, elektron dəstəsi maqnit sahəsindən çıxanda ekranda elə parçalanır ki, elektronun məxsusi (spin) maqnit momentinin maqnit sahəsinin istiqaməti üzrə proyeksiyası  $\pm\beta_M$  olmalıdır.



Şəkil 6.4

Birelektronlu atom üçün orbital və spin maqnit momentlərinə (6.24) və (6.31) oxşar olaraq çox-elektronlu atom üçün də bu anlayışlar daxil edilir:

$$|\bar{\mu}_L| = \gamma |\bar{L}| = \sqrt{L(L+1)}\beta_M \quad (6.33)$$

$$|\bar{\mu}_s| = 2\gamma |\bar{S}| = 2\sqrt{S(S+1)}\beta_M \quad (6.34)$$

Burada  $\bar{L}$  və  $\bar{S}$  atomunun tam orbital və tam spin momentidir (şəkil 6.4).

Atomun tam maqnit momenti  $\bar{\mu}_J$ , onun tam orbital və tam spin maqnit momentlərinin həndəsi cəminə bərabərdir:

$$\bar{\mu}_J = \bar{\mu}_L + \bar{\mu}_s \quad (6.35)$$

(6.35)-ni  $J$  vektoruna skalyar vuraq:

$$\begin{aligned} (\bar{\mu}_J \bar{J}) &= (\bar{\mu}_L \bar{J}) + (\bar{\mu}_s \bar{J}) = \gamma(\bar{L} \bar{J}) + 2\gamma(\bar{S} \bar{J}) = \gamma |\bar{L}| |\bar{J}| \cos(\bar{L} \bar{J}) + 2\gamma |\bar{S}| |\bar{J}| \cos(\bar{S} \bar{J}) = \\ &= -|\bar{\mu}_L| |\bar{J}| \cos(\bar{L} \bar{J}) - |\bar{\mu}_s| |\bar{J}| \cos(\bar{S} \bar{J}) = -\left\{ |\bar{\mu}_L| \cos(\bar{L} \bar{J}) + |\bar{\mu}_s| \cos(\bar{S} \bar{J}) \right\} |\bar{J}| \end{aligned}$$

Buradan

$$\bar{\mu}_J = -\left\{ |\bar{\mu}_L| \cos(\bar{L} \bar{J}) + |\bar{\mu}_s| \cos(\bar{S} \bar{J}) \right\} \frac{\bar{J}}{|\bar{J}|} \quad (6.36)$$

Kosinuslar teoreminə görə

$$S^2 = J^2 + L^2 - 2LJ \cos(\bar{L} \bar{J})$$

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2SJ \cos(\bar{S} \bar{J})$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\cos(\bar{L} \bar{J}) = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2LJ} \quad (6.37)$$

$$\cos(\vec{S}\vec{J}) = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2SJ} \quad (6.38)$$

yaza bilərik. Burada  $J = |\vec{J}|$ ,  $S = |\vec{S}|$  və  $L = |\vec{L}|$  işarə edilmişdir. (6.33), (6.34), (6.37) və (6.38)-i (6.36)-da nəzərə alsaq

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_J &= - \left\{ \gamma L \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2LJ} + 2\gamma S \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2JS} \right\} \frac{\vec{J}}{J} = -\gamma \left[ 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right] \vec{J} = \\ &= -\gamma \left\{ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\} \vec{J} \end{aligned}$$

və ya

$$\bar{\mu}_J = -\gamma g \vec{J} \quad (6.39)$$

olar. Burada

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6.40)$$

Lande vuruğu adlanır.

## § 6.6. Çoxelektronlu atomların optik spektrləri

Hydrogen atomunda olduğu kimi, çoxelektronlu atomda da  $\psi_1$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan  $E_1$  enerjili haldan  $\psi_k$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan  $E_k$  enerjili hala keçid o zaman icazə verilən (mümkün olan, qadağan olunmayan) keçid hesab olunur ki,

$$D_{ki} = \int \psi_k^* \left( e \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} \right) \psi_i d\tau \quad (6.41)$$

matris elementi sıfırdan fərqli olsun. Burada elektronların fəza koordinatlarına görə inteqrallama, spin koordinatlarına görə isə cəmləmə aparılır;  $\vec{r}_{\mu} - \mu$ -cü elektronun radius-vektorudur.

(6.41) matris elementlərinin dəqiq hesablanması nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, LS-əlaqə yaxınlaşmasında çoxelektronlu atomlar üçün yalnız multipletliyi eyni olan termlər arasında keçidlər mümkündür, yəni yalnız elə keçidlər icazə veriləndir ki, bu keçidlər zamanı atomun tam spininin dəyişməsi sıfıra bərabər olsun:

$$\Delta S = 0 \quad (6.42)$$

Bundan başqa L və J kvant ədədlərinin dəyişməsi

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (6.43)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (6.44)$$

olan keçidlər icazə veriləndir və özü də bu zaman  $L=0$  halından  $L=0$  halına

keçid qadağandır. Buradan aydın olur ki,  $J=0$  halından  $J=0$  halına keçid də qadağandır.

Çoxelektronlu atomlar üçün (6.42)-(6.44) seçmə qaydaları birelektronlu atomlar (hidrogen atomu və hidrogenəbənzər atomlar) üçün olan

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m = \pm 1 \quad (6.45)$$

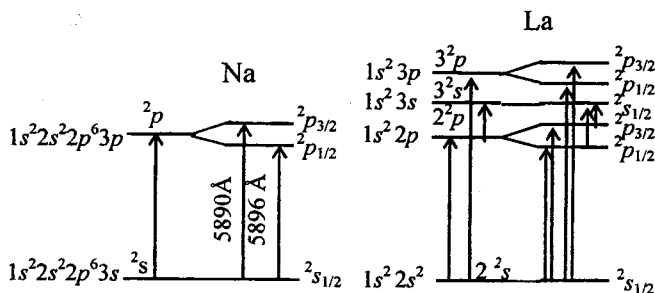
seçmə qaydalarına nisbətən daha az ciddidir. Bu qaydalar içərisində ən ciddi olanı (6.42)-dir. Belə ki, spin-orbital qarşılıqlı təsiri böyüdükcə (6.43) və (6.44) qaydaları ilə qadağan olunmuş keçidlər atomların spektrlərində özünü büruzə verir. Lakin bu keçidlərin intensivliyi icazə verilən keçidlərin intensivliyindən xeyli kiçik olur.

Atom xarici sahədə yerləşdikdə səviyyənin enerjisi  $M_J$  kvant ədədindən də asılı olur. Bu halda (6.42)-(6.44) seçmə qaydalarına

$$M_J = 0, \pm 1 \quad (6.46)$$

şərti də əlavə olunmalıdır.

Qələvi metalların atomlarının elektron keçidlərinin yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan spektroqraflarda alınmış spektral mənzərəsinə baxarkən məlum olur ki, hər bir spektral xətt bir-birinə çox yaxın yerləşən iki xəttə parçalanır. Bu effekt atom spektroskopiyasında qələvi metalların spektrlərinin dublet quruluşuna malik olması kimi məşhurdur. Qələvi metalların spektrlərinin dublet quruluşu elektronun spinə malik olması haqqında təsəvvürlərin meydana çıxmasında mühüm rol oynayan təcrübi faktlardan biri olmuşdur.



Şəkil 6.5. a) Natrium və b) litium atomlarının spektral xətlərinin incə quruluşu

Qələvi metalların atomlarının spektrlərinin dublet quruluşuna malik olmasının səbəbi spin-orbital qarşılıqlı təsirdir. Belə ki, spin-orbital qarşılıqlı təsir nəticəsində hər bir  $L=1$  və  $S=1/2$  səviyyəsi iki dəfə  $J=1/2$  və  $J=3/2$  səviyyəsinə parçalanır, lakin  $L=0$  olan  $S$ -səviyyələr bu qarşılıqlı təsir nəticəsində parçalanmır (şəkil 6.5). Yeni alınmış səviyyələr arasında keçidlər isə dubletlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu zaman keçidlər üçün Laport qaydası ödənməlidir: yalnız cütlüyü müxtəlif olan termlər arasında keçidlər mümkündür. Termin cütlüyü ayrı-ayrı elektronların  $l_i$  orbital kvant ədədlərinin  $\sum_i l_i$  cəmi

ilə təyin olunur. Əgər  $\sum_i l_i$  cəmi cütdürsə, term cüt (g), təkdirsə term tək (u) adlanır.

## VII FƏSİL. Xarici maqnit sahəsinin atoma təsiri

### § 7.1 Çoxelektronlu atom xarici maqnit sahəsində

Məlumdur ki, atomun termləri, yəni müxtəlif enerjili halları  $L$ ,  $S$  və  $J$  kvant ədədlərindən asılıdır,  $M_J$  kvant ədədindən asılı deyildir. Deməli, hər bir term  $M_J$  kvant ədədinə görə  $2J+1$  tərtibdən cırılmışdır. Lakin maqnit sahəsində termin cırılması aradan qalxır. Belə ki, maqnit sahəsində termin enerjisi həm də tam momentin üstün istiqamət üzrə proyeksiyasını təyin edən  $M_J$  kvant ədədindən də asılı olur.

Atomun  $\vec{\mu}_J$  tam maqnit momentinin induksiyası  $B$  olan maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirinin enerjisi

$$E_{q.t.} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = \gamma g \vec{J} \vec{B} \quad (7.1)$$

düsturu ilə təyin olunur.

(7.1) düsturunda seçilmiş koordinat sistemində  $\vec{B}$  vektorunu  $Z$  oxu boyunca yönəldək və kvant-mexaniki operatorlara «keçək».

$$\hat{H}_{q.t.} = \gamma g \hat{J}_z \hat{B}_z = \gamma g \hat{J}_z B \quad (7.2)$$

Burada maqnit induksiya operatoru üçün  $\hat{B}_z = B$  olduğu nəzərə alınmışdır.

Əgər maqnit sahəsi zəifdirsə, yəni onun spin və orbital maqnit momentləri ilə qarşılıqlı təsir enerjisi spin-orbital qarşılıqlı təsirin enerjisindən kiçikdirsə, onda LS-əlaqə saxlanır. Bu halda  $\hat{H}_{q.t.}$  operatoruna həyəcanlaşma kimi baxmaq olar və həyəcanlaşma nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmasında bu operatorun matris elementi üçün

$$\hat{E}_{q.t.} = \langle \hat{H}_{q.t.} \rangle = \gamma g \langle \hat{J}_z \rangle B \quad (7.3)$$

yaza bilirik. Burada

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi_0^* \hat{A} \psi_0 d\tau \quad (7.4)$$

$\hat{A}$  operatorunun həyəcanlaşma nəzəriyyəsinin sıfırıncı yaxınlaşmasında tapılmış  $\psi_0$  dalğa funksiyası vasitəsilə hesablanmış matris elementidir. Ona görə də (7.3) ifadəsində

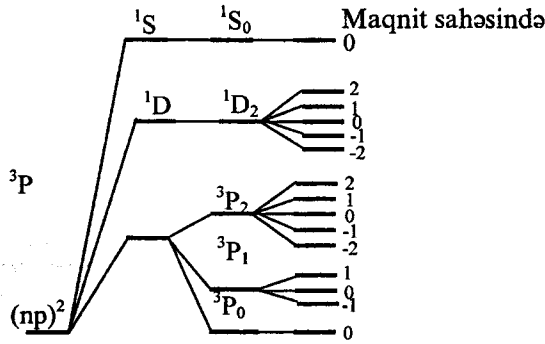
$$\langle \vec{J}_z \rangle = \hbar M_J \quad (7.5)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\hat{E}_{q.t.} = \gamma g \hbar M_J B = g M_J B \beta_M \quad (7.6)$$

olar. Burada  $M_J = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$  kimi  $2J+1$  sayda qiymət alır.

(7.6) ifadəsindən görünür ki, maqnit sahəsində  $M_J$  kvant ədədinə görə cırılma aradan qalxır və həm də qarşılıqlı təsirin enerjisi maqnit sahəsinin induksiyasından asılıdır.  $J$  kvant ədədinin hər bir qiymətinə uyğun olan enerji səviyyəsi maqnit sahəsində  $2J+1$  sayda alt səviyyəyə parçalanır.



Şəkil 7.1. Atomda LS-əlaqə yaxınlaşmasında, müxtəlif qarşılıqlı təsir effektlərini nəzərə aldıqda,  $np^2$  elektron konfigurasiyası üçün enerji səviyyələrinin parçalanması sxemi

7.1 şəklində daha incə effektləri nəzərə aldıqda atomun enerji səviyyələrinin parçalanması göstərilmişdir.

## § 7.2 Zeyeman effekti

(7.6) düsturuna əsasən aydın olur ki,  $2S+1L_J$  terminə uyğun olan enerji səviyyəsi atomun induksiyası B olan maqnit sahəsində bir-birindən

$$\delta E = gB\beta_M \quad (7.1)$$

bərabər məsafəsində yerləşən  $2J+1$  sayda alt səviyyəyə parçalanır. Göründüyü kimi, alt səviyyələr arasındakı məsafə  $g$  Lande vuruğundan, yəni verilmiş səviyyə üçün  $L$ ,  $S$  və  $J$  kvant ədədlərindən asılıdır. Maqnit sahəsi tətbiq edilənə qədər  $M_J$  kvant ədədi ilə fərqlənən səviyyələrin hamısı eyni enerjiyə malik olur, yəni  $M_J$  kvant ədədinə görə cırılma mövcuddur. Maqnit sahəsi isə bu cırılmanı aradan qaldırır.

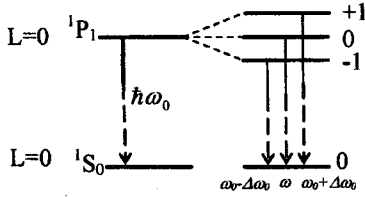
Maqnit sahəsində atomun enerji səviyyələrinin parçalanması 1896-cı ildə Hollandiya fiziki Zeyeman tərəfindən müşahidə olunmuşdur və Zeyeman effekti adlanır. Enerji səviyyələrinin parçalanması, aydındır ki, spektrdə xətlərin bir neçə komponentə parçalanmasına səbəb olur. Ona görə də şüalanan atomlara maqnit sahəsinin təsiri nəticəsində spektral xətlərin parçalanması da Zeyeman effekti adlanır.

Əvvəlcə incə quruluşa malik olmayan, yəni spin-orbital qarşılıqlı təsir nəzərə alınmayan ( $S=0$ , sinqlet) halda meydana çıxan spektral xətlərin Zeyeman parçalanmasına baxaq. Belə xətlər  $S=0$  olan səviyyələr arasında baş verir və bu səviyyələr üçün Lande vuruğu  $g=1$  olur. Onda

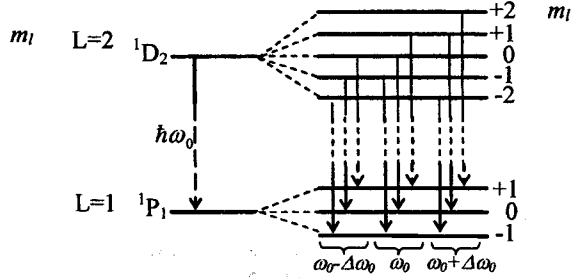
$$\Delta E = B\beta_M M_J \quad (7.8)$$

yaza bilərik.  $S=0$  olduğundan,  $J=L$ ,  $M_J=M_L$ ,  $M_J=0, \pm 1, \dots, \pm L$  olar.

7.2 şəklində  $L=1$  halından  $L=0$  halına keçid zamanı ( $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$  keçidi) enerji səviyyələrinin və spektral xətlərin parçalanması sxemi göstərilmişdir. Sahə olmadıqda tezliyi  $\omega_0$  olan bir dənə xətt müşahidə olunur. Sahə tətbiq edildikdə isə  $\omega_0$  xəttindən başqa ona simmetrik yerləşən  $\omega_0 + \Delta\omega_0$  və  $\omega_0 - \Delta\omega_0$  tezlikli daha iki xətt meydana çıxır.



Şəkil 7.2



Şəkil 7.3

7.3 şəklində daha mürəkkəb hal üçün, yəni  $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$  keçidi üçün analoji sxem göstərilmişdir. İlk baxışda elə görünür ki, bu halda ilkin xətt yeddi komponentə parçalanmalıdır. Lakin əslində, əvvəlki halda olduğu kimi, yalnız üç komponent alınır:  $\omega_0$  tezlikli xətt və ona simmetrik yerləşən  $\omega_0 - \Delta\omega_0$  və  $\omega_0 + \Delta\omega_0$  tezlikli digər iki xətt. Bu onunla izah olunur ki,  $M_J$  maqnit kvant ədədi üçün  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  seçmə qaydası mövcuddur və bu qaydaya görə yalnız elə keçidlər mümkündür ki, həmin keçidlər zamanı  $M_J$  ədədi ya dəyişməz qalsın, ya da ki,  $\pm 1$  qədər dəyişsin.

Baxılan halları üçün spektral xətlərin komponentlərinin  $\Delta\omega_0$  qədər sürüşməsi normal və ya lorens sürüşməsi adlanır. (Lorens normal Zeyeman effektinin klassik izahını vermiş və  $\Delta\omega_0$  sürüşməsini hesablamışdır). (7.1) düsturuna uyğun olaraq bu sürüşmə

$$\Delta\omega_0 = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{B\beta_M}{\hbar} = \frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot \frac{B}{\hbar} = \frac{e}{2m_e c} B \quad (7.1)$$

olar.

Spektral xəttin maqnit sahəsində yuxarıda baxılan qaydada üç xəttə, yəni sürüşməmiş xəttə və ondan  $\Delta\omega_0$  normal sürüşməsi qədər sağda və solda simmetrik yerləşmiş iki xəttə parçalanması sadə və ya normal Zeyeman effekti adlanır.

Yuxarıda qeyd etdik ki, normal Zeyeman effekti o zaman müşahidə olunur ki, keçidlər sinqlet hallar arasında ( $S = 0$ ) baş vermiş olsun, yəni spin-orbital qarşılıqlı təsir mövcud olmasın. Əgər keçidlər sinqlet olmayan hallar arasında ( $S \neq 0$ ) baş versə, yəni spin-orbital qarşılıqlı təsir mövcud olsa, başqa sözlə, spektral xətt incə quruluşa malik olsa, onda maqnit sahəsində belə spektral xətt üçdən çox komponentə parçalanacaq və alt səviyyələr arasındakı məsafə  $\hbar\omega_0$ -dan fərqli olacaqdır. Məsələn, natrium atomunda dubletin parçalanması

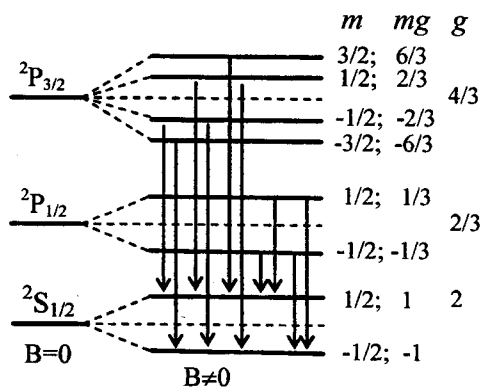


7.4 şəklində göstərildiyi kimi olacaqdır.

7.4 şəklində eyni zamanda seçmə qaydalarına görə icazə verilən və təcrübədə müşahidə olunan on dənə spektral xətt verən elektron keçidləri göstərilmişdir.

Spektral xətlərin maqnit sahəsində belə parçalanması anomal (və ya mürəkkəb) Zeyeman effekti adlanır. Anomal Zeyeman effekti enerji səviyyəsinin parçalanmasının  $g$  Lande vuruğundan asılı olması və deməli, elektronun spinə malik olması ilə izah olunur. Normal və anomal Ze-

yeman effektləri adı tarixən elektronun spinə malik olması haqqında təsəvvürlərin meydana çıxdığı dövrdən qabaq meydana çıxmışdır. Anomal adlandırılan Zeyeman effekti əslində  $S \neq 0$  olan daha ümumi halda spektral xətlərin maqnit sahəsində parçalanmasına deyilir.



Şəkil 7.4

### § 7.3 Paşen-Bak effekti

Güclü maqnit sahəsində  $\vec{L}$  və  $\vec{S}$  arasındakı əlaqə qırılır və bu vektorlar sahə istiqamətində bir-birindən asılı olmayaraq proyeksiyanılır, yəni LS-əlaqə pozulur. Bu halda orbital və spin maqnit momentlərinin maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsir enerjisi

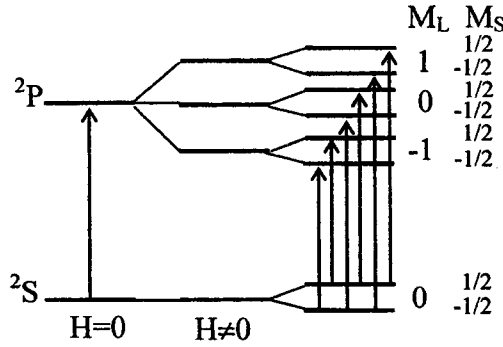
$$\Delta E = \beta_M B M_L + 2\beta_M B M_S = \beta_M B (M_L + 2M_S) \quad (7.10)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Deməli, enerji səviyyəsinin parçalanması normal parçalanmanın ( $\beta_M B$ ) tam misillərinə bərabər olur. Keçidlər üçün seçmə qaydası

$$\Delta M_L = 0, \pm 1, \quad \Delta M_S = 0 \quad (7.11)$$

olur. Deməli, enerji səviyyəsinin maqnit sahəsində  $M_L$ -ə görə parçalanmasına  $M_S$ -ə görə multiplət parçalanması da əlavə olunur. Məsələn,  $2s$  termi  $M_S = 1/2$  və  $M_L = -1/2$  olan iki dənə səviyyəyə parçalanır.  $2p$  termi isə altı dənə alt səviyyəyə parçalanır (şəkil 7.5).  $\Delta M_S = 0$  seçmə qaydasını nəzərə alaraq altı dənə icazə verilən keçid alınır. Lakin spektrdə üç dənə xətt müşahidə olunur. Çünki  $M_L$ -in bütün qiymətlərində səviyyələrin  $M_S$ -ə görə parçalanması eynidir. Beləliklə, nəticədə normal Zeyeman effektindəki kimi triplət alınır.

Güclü maqnit sahəsində atomun enerji səviyyələrinin və deməli, spektral xətlərinin parçalanması Paşen-Bak effekti adlanır. Qeyd etdiyimiz kimi, Paşen-Bak effekti o zaman müşahidə edilir ki, spektral xətlərin maqnit sahəsində parçalanması onların multiplət parçalanmasından böyük olsun.



Şəkil 7.5.  $2p \rightarrow 2S$  keçidinin spektral xəttinin güclü maqnit sahəsində parçalanması

Spektral xətlərin xarici maqnit sahəsində parçalanması hadisəsi maddənin fiziki və kimyəvi xassələrinin tədqiqi işində mühüm cihazlar olan nüvə maqnit rezonansı (NMR) və elektron paramaqnit rezonansı (EPR) spektrometrlərinin iş prinsipinin əsasını təşkil edir.

#### § 7.4. İfrat incə qarşılıqlı təsir

Əvvəlki paragraflarda baxdığımız qarşılıqlı təsir növlərindən başqa atomlarda bir sıra digər effektlər də mövcuddur. Məsələn olaraq nüvənin sonlu ölçüyə malik olması və onun hərəkəti ilə əlaqədar olaraq meydana çıxan effektləri göstərmək olar. Bu effektlər enerjiyə çox kiçik əlavələr verir. Bundan başqa elektronların spinlərinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri, spin-spin qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan relyativistik effektlər də vardır. Elektronun kütləsinin onun sürətindən relyativistik asılılığını da nəzərə almaq olar. Bu effekt yalnız ağır atomların daxili elektronları üçün özünü yaxşı büruzə verir.

Əgər atomun nüvəsinin spini sıfırdan fərqlidirsə, onda nüvənin spin maqnit momenti ilə elektronun spin və orbital maqnit momentləri arasında qarşılıqlı təsir baş verir ki, bu da atom spektrlərinin ifrat incə quruluşuna səbəb olur. Nüvənin  $\vec{I}$  spin momenti ilə atomdakı elektronların  $\vec{J}$  tam momentinin

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} \quad (7.12)$$

cəmi atomun tam momenti adlanır.

Məsələn olaraq hidrogen atomunun əsas halına baxaq. Bu halda  $J=1/2$  və protonun spini  $I=1/2$  olduğundan  $F$  kvant ədədi 0 və ya 1 qiymətlərini ala bilər. Müəyyən edilmişdir ki,  $F=1 \rightarrow 0$  keçidi tezliyi 1420 MHC ( $\lambda=21$  sm) olan xətt verir. Bu keçidin enerjisi isə  $5,9 \cdot 10^{-6}$  eV-dur. Bu, kosmik fəzada hidrogenin buraxdığı məşhur xətdir. Bu xətt 1951-ci ildə İven və Parsel tərəfindən kəşf olunmuş və radioastronomiya elminin başlanğıcı qoyulmuşdur. Hidrogen atomunun əsas halının ifrat incə parçalanma tezliyi ehtimal ki, ən dəqiq ölçülən fiziki sabitlərdən biridir:  $1420\ 405\ 751\ 786 \pm 0,010$  Hc.

## VIII FƏSİL. Xarici elektrik sahəsinin atoma təsiri

### § 8.1 Hidrogen atomu xarici elektrik sahəsində. Stark effekti

Xarici maqnit sahəsində olduğu kimi, xarici elektrik sahəsində də atomun spektral xətləri bir neçə xəttə (komponentə) parçalanır. Bu göstərir ki, xarici elektrik sahəsində atomun verilmiş bir enerji səviyyəsi bir neçə səviyyəyə ayrılır. Bu effekt 1913-cü ildə Stark tərəfindən kəşf olunmuş və ona görə də Stark effekti adlanır.

Stark effekti təcrübi olaraq ətraflı öyrənilmiş və bir sıra qanunauyğunluqlar müəyyənləşdirilmişdir. Stark effektini klassik nəzəriyyəyə görə izah etmək olmur. Çünki klassik nəzəriyyəyə görə xarici elektrik sahəsində spektral xətlər parçalanmamalı, sadəcə olaraq sürüşməlidir. Stark effektini, Bor nəzəriyyəsinə görə, hidrogen atomu üçün izah etmək olar. Lakin bu effektin daha mükəmməl izahı kvant mexanikasında verilir.

Təcrübələr göstərir ki, elektrik sahəsinin hidrogen atomuna təsiri digər atomlara təsirindən fərqlidir. Hidrogen atomunun enerji səviyyələrinin parçalanması, yəni parçalanmış enerji səviyyələri arasındakı fərq, xarici elektrik sahəsinin intensivliyinin birinci dərəcəsi ( $\varepsilon$ ) ilə mütənasib olduğu halda, digər atomlarda bu parçalanma intensivliyin kvadratı ( $\varepsilon^2$ ) ilə mütənasib olur.

Adətən praktikada intensivliyi  $\varepsilon \sim 10^5 V/sm$  olan elektrik sahəsindən istifadə olunur. Əgər xarici elektrik sahəsinin intensivliyi atom nüvəsinin atom daxilində yaratdığı elektrik sahəsinin  $\varepsilon_0$  intensivliyindən çox kiçikdirsə ( $\varepsilon \ll \varepsilon_0$ ), onda xarici elektrik sahəsi zəif hesab olunur. Hesablamalar göstərir ki,  $\varepsilon_0 \sim 10^9 \frac{V}{sm}$ -dir. Ona görə də  $\varepsilon < 10^5 \frac{V}{sm}$  intensivliyinə malik olan xarici sahəni zəif elektrik sahəsi hesab etmək olar.

Güclü sahələrdə ( $\varepsilon > 10^5 V/sm$ ) spektr xəttinin elektrik sahəsinin intensivliyinin daha yüksək tərtibləri ilə mütənasib olan əlavə parçalanmaları da müşahidə olunur. Çox güclü sahələrdə isə sahənin intensivliyi artdıqca spektr xətti tədricən genişlənərək tamamilə itir. Bu isə atomun ionlaşması ilə izah olunur. Belə güclü elektrik sahəsi elektronu atomlardan qoparmağa kifayət etməsə də, tunnel effekti nəticəsində ionlaşma baş verir və spektral xətt itir.

Əvvəlcə hidrogen atomu üçün Stark effektini nəzərdən keçirək. İntensivliyi  $10^5 V/sm$  olan bircinsli elektrik sahəsində enerji səviyyələrinin Stark parçalanması spin-orbital parçalanmadan, yəni incə quruluş səviyyələri arasındakı fərqdən xeyli böyükdür. Ona görə də enerji səviyyələrinin Stark parçalanmasını hesablayarkən spin-orbital qarşılıqlı təsirini nəzərə almamaq olar. Məhz buna görə də bircinsli elektrik sahəsində hidrogen atomunun enerji səviyyələrinin parçalanması  $m_s$  kvant ədədindən asılı olmur, çünki elektrik sahəsi elektronun spininə bilavasitə təsir etmir. Ona görə də hidrogen atomunun Stark alt səviyyələri  $m_s$  kvant ədədinə görə həmişə ikiqat cırılaşmış olur.

Bor modelinə görə xarici elektrik sahəsində orbitin həyəcanlanması zamanı onun böyük yarımoxu  $a$  dəyişmir, dipolun elektrik ağırlıq mərkəzi isə sahənin intensivlik vektoruna perpendikulyar olan müstəvi üzərində

$$\omega = \frac{3a e \varepsilon}{2 n \hbar} \quad (8.1)$$

tezliyi ilə harmonik rəqs edir, burada  $n$ -baş kvant ədədidir.

Elektronun orbitinin həyəcanlanması periodik xarakter daşdığından atomun enerjisinin xarici elektrik sahəsində dəyişməsi hə kəmiyyətinin mislləri kimi ifadə oluna bilər:

$$\Delta E = k \hbar \omega \quad (8.2)$$

Burada  $k$ -yeni bir kvant ədədidir. (8.1)-i (8.2)-də nəzərə alsaq

$$\Delta E = \frac{3}{2} e \varepsilon \frac{a}{n} k \quad (8.3)$$

olar.

Bor nəzəriyyəsinə görə hidrogen atomu üçün

$$a = \frac{n^2 \hbar^2}{m e^2} \quad (8.4)$$

olduğundan

$$\Delta E = \frac{3 \hbar^2}{2 m e} \varepsilon n k \quad (8.5)$$

alırıq. Bu ifadədən göründüyü kimi, xarici elektrik sahəsində hidrogen atomunun enerji səviyyələrinin parçalanması elektrik sahəsinin intensivliyinin birinci dərəcəsi ilə mütənasibdir, yəni hidrogen atomunda xətti Ştark effekti müşahidə olunur.

(8.5) ifadəsindən göründüyü kimi maqnit parçalanmasından fərqli olaraq enerji səviyyələrinin elektrik parçalanması  $n$  baş kvant ədədindən asılıdır. Belə ki, baş kvant ədədi böyük olduqca qonşu alt səviyyələrin enerjiləri fərqi (yəni, onlar arasındakı məsafə) də artır. Müəyyən edilmişdir ki,  $n$  baş kvant ədədinin verilmiş qiymətində  $k$  kvant ədədi  $-(n-1), -(n-2), \dots, 0, \dots, n-2, n-1$  qiymətləri alır. Bu qiymətlərin bəziləri aşağıdakı kimi göstərilmişdir.

$n = 1$	$k = 0$
$n = 2$	$k = 0, \pm 1;$
$n = 3$	$k = 0, \pm 1, \pm 2;$
$n = 4$	$k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ və s.

Deməli,  $n=1$  qiymətinə uyğun enerji səviyyəsi xarici zəif elektrik sahəsində parçalanmır,  $n=2$  olduqda 3 alt səviyyəyə,  $n=3$  olduqda 5 alt səviyyəyə və s. parçalanır. Başqa sözlə, hidrogen atomunda  $n$  baş kvant ədədinin hər bir qiymətinə uyğun enerji səviyyəsi xarici zəif elektrik sahəsində  $2n-1$  sayda ekvidistant alt səviyyəyə parçalanır. Bu alt səviyyələr arasındakı enerji fərqi (məsafə)  $n$  baş kvant ədədi ilə düz mütənasibdir.

(8.5) ifadəsində enerji səviyyələrinin parçalanmasından spektral xətlərin parçalanmasına keçsək

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{h} \frac{3\hbar}{4\pi} \varepsilon (n_1 k_1 - n_2 k_2) \quad (8.6)$$

yaza bilərik.  $n_1, n_2, k_1$  və  $k_2$  tam ədədlər olduğundan  $n_1 k_1 - n_2 k_2$ -də tam ədəd olacaqdır.  $n_1 k_1 - n_2 k_2 = 1$  olduqda

$$\Delta\nu_1 = \frac{3\hbar}{4\pi m e} \varepsilon \quad (8.7)$$

alırıq. Onda spektral xəttin Ştark komponentlərinin sürüşməsi  $\Delta\nu_1$ -in tam misillərinə bərabər olacaqdır:

$$\Delta\nu = (n_1 k_1 - n_2 k_2) \Delta\nu_1 \quad (8.8)$$

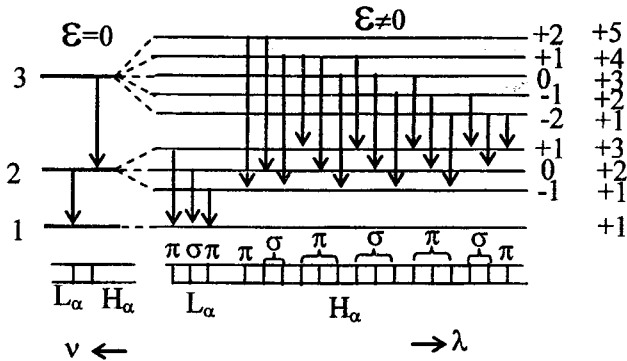
Hidrogen atomunun enerji səviyyələrinin və onlar arasındakı keçidlərə uyğun gələn spektral xətləri xarici zəif elektrik sahəsində parçalanmasını (8.5) və (8.8) ifadələrinin köməyi ilə dəqiq hesablamaq olar. (8.1) şəklində hidrogen atomunun  $n=1, n=2$  və  $n=3$  enerji səviyyələrinin və həmçinin Layman və Balmer seriyalarının baş xətlərinin xarici zəif sahəsində parçalanması sxematik olaraq göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, xarici elektrik sahəsində  $L_\alpha$  xətti üç komponentə,  $H_\alpha$  xətti isə 15 komponentə parçalanır.

Kvant mexanikasına görə hidrogen atomunun xarici bircinsli elektrik sahəsində enerji dəyişməsi aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$\Delta E = A\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + \dots \quad (8.9)$$

Burada A, B və C müəyyən sabitlərdir.

Xarici elektrik sahəsinin  $\varepsilon$  intensivliyi çox böyük olmadıqda ( $\varepsilon < 10^5 V/sm$ ) (8.9) ifadəsində ikinci, üçüncü və s. hədlər birinci həddən çox kiçik olur və ona görə də onları nəzərə almamaq olar. Əgər xarici elektrik sahəsinin intensivliyi  $\varepsilon > 10^5 V/sm$  olarsa, kvadratik həddi,  $\varepsilon > 10^6 V/sm$  olarsa kubik həddi və s. nəzərə almaq lazım gəlir.



Şəkil 8.1 Hidrogen atomunun  $n=1, n=2$  və  $n=3$  enerji səviyyələrinin  $L_\alpha$  və  $H_\alpha$  xətlərinin zəif elektrik sahəsində parçalanması

## § 8.2. Çoxelektronlu atomlar üçün Ştark effekti

İndi isə digər atomlar üçün Ştark effektini nəzərdən keçirək. Məlumdur ki, iki və daha çox elektronu olan atomlar üçün dipol momenti

$$\vec{D} = e \sum_i \vec{r}_i \quad (8.10)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada  $e$ -elektronun yükü,  $\vec{r}_i$  -  $i$ -ci elektronun nüvəyə nəzərən radius-vektorudur. Maqnit momentindən fərqli olaraq elektrik dipol momenti kvantlanmır və atomun müəyyən halı bu momentin orta qiyməti ilə xarakterizə olunur. Atom sferik simmetriyaya malik olduğundan, xarici elektrik sahəsi olmadıqda, onun dipol momentinin orta qiyməti sıfır bərabər olur. Xarici elektrik sahəsində atomun elektron buludu deformasiya olunur, yəni atom polyarlaşır. Başqa sözlə, xarici elektrik sahəsində atomun sferik simmetriyası pozulur və onun elektrik dipol momenti sıfırdan fərqli olur. Bu, onunla əlaqədardır ki, xarici elektrik sahəsinin təsiri altında elektronların orbitləri həyəcanlanır. Belə həyəcanlanma zamanı orbitin böyük yarımxu dəyişmir və orbit, sadəcə olaraq, nüvəyə nəzərən sürüşür. Özü də bu sürüşmə elektronun orbit boyunca hərəkət istiqamətindən asılı olmur.

İntensivliyi  $\vec{\varepsilon}$  olan xarici bircinsli elektrik sahəsi ilə atomun bu sahədə malik olduğu elektrik dipol momenti  $\vec{D}$  arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində atomun enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta E = -(\vec{D}\vec{\varepsilon}) = -D\varepsilon \cos(\vec{D}\vec{\varepsilon}) \quad (8.11)$$

olar.

Qeyd etdiyimiz kimi, atomun halı elektrik dipol momentinin orta qiyməti ilə xarakterizə olunur və ona görə də (8.11)-də  $D$  dipol momentinin orta qiymətidir.

Atomun elektrik dipol momenti  $\vec{D}$ , xarici elektrik sahəsinin  $\vec{\varepsilon}$  intensivliyi ilə düz mütənasibdir:

$$\vec{D} = \alpha \vec{\varepsilon} \quad (8.12)$$

Burada  $\alpha$ -atomun polyarlaşmasıdır. (8.12)-ni (8.11)-də nəzərə alsaq və  $\cos(\vec{D}\vec{\varepsilon}) = 1/2$  olduğunu bilərək

$$\Delta E = \frac{1}{2} \alpha \varepsilon^2 \quad (8.13)$$

yazmaq olar.

Deməli, ümumi halda, xarici elektrik sahəsində çoxelektronlu atomun enerjisinin dəyişməsi sahənin intensivliyinin kvadratı ilə mütənasibdir, yəni kvadratik Ştark effekti müşahidə olunur.

Kvant mexanikasından atomun  $\alpha$  polyarlaşması üçün məlum olan

$$\alpha = A + BM_J^2 \quad (8.14)$$

ifadəsini (8.13)-də nəzərə alsaq

$$\Delta E = -\frac{1}{2} A \varepsilon^2 - \frac{1}{2} M_J^2 B \varepsilon^2 \quad (8.15)$$

yaza bilərik. Burada  $A > 0$  və  $B < 0$  baş kvant ədədindən asılı olan əmsallar,  $M_J$ -tam maqnit kvant ədədidir.

(8.15) ifadəsindən görünür ki, xarici elektrik sahəsində çoxelektronlu atomun enerji səviyyələrinin parçalanması tam maqnit kvant ədədinin kvadratından asılıdır. Ona görə də xarici elektrik sahəsində  $M_J$  kvant ədədinə görə cırılma tamamilə aradan qalxmır. Belə ki, xarici elektrik sahəsində  $M_J = 0$  qiymətinə uyğun olan alt səviyyədən başqa qalan bütün alt səviyyələr  $M_J$  kvant ədədinə görə ikiqat cırılmış olur. Aydınır ki, alt səviyyələrin sayı  $|M_J|$  ədədinin verilmiş hal üçün mümkün olan qiymətlərinin sayına bərabərdir.

$J$  kvant ədədi tam qiymətlər aldıqda

$$|M_J| = 0, 1, 2, \dots, J \quad (8.16)$$

yarımtam qiymətlər aldıqda isə

$$|M_J| = 1/2, 3/2, 5/2, \dots, J \quad (8.17)$$

olur. Deməli, xarici elektrik sahəsində hər bir səviyyə  $J$  tam qiymətlər aldıqda  $(J+1)$  sayda,  $J$  yarım tam qiymətlər aldıqda isə  $(J+1)2$  sayda alt səviyyəyə parçalanır.

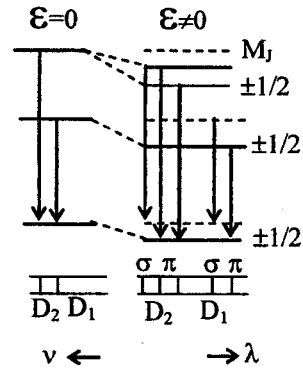
(8.15) ifadəsindən görünür ki, iki və daha çox elektronu olan atomlarda Ştark effekti zamanı enerji səviyyələrinin parçalanması simmetrik olmur və səviyyələr enerjinin azalması istiqamətində sürüşməlidir.

Aydınır ki, elektron ilə nüvə arasındakı qarşılıqlı təsir zəif olduqca atomun a polyarlaşması böyük olur. Buradan aydın olur ki, atomda yuxarı səviyyələr üçün, yəni  $n$  baş kvant ədədi böyük olan enerji səviyyələri üçün Ştark parçalanması böyük olmalıdır. Ümumiyyətlə isə Ştark parçalanması çox kiçik olub güclü elektrik sahəsində ən yuxarı səviyyələr üçün  $1 \text{ sm}^{-1}$ -dən azdır.

Qeyd edək ki, (8.15) ifadəsi zəif elektrik sahəsi üçün doğrudur. Güclü elektrik sahəsində isə xətti Ştark effekti müşahidə olunur.

(8.15) ifadəsində enerji səviyyələrinin parçalanmasından asanlıqla spektral xətlərin parçalanmasına keçmək olur. Kvadratik Ştark effektində enerji səviyyələrinin parçalanması simmetrik olmadığı üçün spektral xətlərin parçalanması da simmetrik olmayacaqdır.

Aydınır ki, (8.15)-(8.16) ifadələrindən istifadə etməklə, zəif elektrik sahəsində enerji səviyyələrinin və spektral xətlərin parçalanmasını hesablamaq olar. 8.2 şəklində Na atomunun  $D_1(2_{p_{1/2}} \rightarrow 2_{s_{1/2}})$  və  $D_2(2_{p_{3/2}} \rightarrow 2_{s_{1/2}})$  xətlərinin Ştark effektinə görə parçalanması sxematik göstərilmişdir. Göründüyü kimi, zəif elektrik sahəsində  $D_1$  xətti parçalanmayıb, sadəcə olaraq spektrin qırmızı hissəsinə doğru sürüşür.  $D_2$  xətti isə hər ikisi spektrin qırmızı tərəfinə doğru sürüşmüş iki komponentə parçalanır.

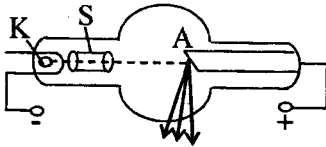


Şəkil 8.2 Na atomunun  $D_1$  və  $D_2$  xətlərinin zəif elektrik sahələrində parçalanması.

## IX FƏSİL. Atomların rentgen spektrləri

### § 9.1. Tormozlanma və xarakteristik rentgen şüalanması

1895-ci ildə alman alimi Rentgen içərisindəki qazın sıxlığı az olan yüksək gərginlikli qaz boşalması borusunun nüfuzetmə qabiliyyəti böyük olan şüalar buraxdığını müşahidə etdi və bu şüaları o, X-şüalar adlandırdı. Rentgen borusunun quruluş sxemi 9.1 şəklində göstərilmişdir. Elektrik cərəyanı ilə qızdırılan K katodlu termoelektron emissiyası nəticəsində elektronlar buraxılır. C silindrik elektrodu elektron dəstəsini fokuslayaraq A anodunun üzərinə yönəldir. Anod adətən ağır metallardan (W, Cu, Mo, Pt və s.) düzəldilir. Anod və katod arasında yaradılmış böyük gərginlik elektronları sürətləndirir. Sürətlənmiş elektronlar anoda zərbə vurduqda onların enerjilərinin, demək olar ki, hamısı istilik enerjisinə çevrilir (şüalanmaya yalnız 1-3% çevrilir) və anod qızır. Ona görə də güclü Rentgen borularında anodu intensiv surətdə soyutmaq lazım gəlir. Bu məqsədlə anodun daxilində kanallar düzəldirlər və həmin kanallarda soyuducu maye (su və ya yağ dövr edir).



Şəkil 9.1. Rentgen borusunun sxemi

Əgər katod və anod arasında  $U$  gərginliyi yaradılmışdırsa, onda elektronlar  $eU$  enerjisinə qədər sürətlənir. Anod üzərinə düşərək bu elektronlar tormozlanır və elektromaqnit dalğaları şüalandırır. Bu qayda ilə buraxılan rentgen şüaları tormozlanma şüalanması adlanır. Məlumdur ki, şüalanmanın  $P$  gücü elektronun  $e$  yükü ilə  $a$  təcilinin hasilinin kvadratı ilə düz mütənasibdir (doğrudan da şüalanmanın gücü dipol momentinin zamana görə ikinci tərtib törəməsinin kvadratı ilə mütənasib olduğundan  $P \sim \dot{p}^2$  və dipol momenti  $\vec{p} = q\vec{a}$ ) olduğundan tapırıq ki,  $\vec{p} = q\vec{r} = q\vec{a}$ ):

$$P \sim e^2 a^2 \quad (9.1)$$

Fərz edək ki, bütün  $\tau$  tormozlanma müddəti ərzində elektronun  $a$  təcili sabit qalır. Onda şüalanmanın gücü də sabit olar və tormozlanma müddəti ərzində elektronun şüalandırdığı enerji

$$E = P\tau \sim e^2 a^2 \tau = \frac{e^2 v_0^2}{\tau} \quad (9.2)$$

olar. Burada  $v_0$ -elektronun başlanğıc sürətidir.

(9.2) ifadəsindən görünür ki, güclü şüalanma yalnız böyük sürətli elektronların kəskin tormozlanması zamanı baş verə bilər. Rentgen borularında gərginlik 50 kV qədər olur. Belə potensiallar fərqi keçən elektron  $0,4c$  sürətinə malik olur. ( $c=300000$  km/san işığın vakuumba sürətidir). Betatron adlanan sürətləndiricidə isə elektronlar 50 MeV enerjiyə qədər sürətlənə bilər ki, bu da onların sürətinin  $0,99995c$  olması deməkdir. Betatronda sürətləndirilmiş elektronlar dəstəsini bərk hədəf üzərinə göndərməklə çox kiçik uzunluqlu tormozlanma şüalanması əldə etmək olar. Belə rentgen şüaları isə böyük nüfuzetmə qabiliyyətinə malik olur.



Elektronların kifayət qədər böyük sürətində tormozlanma rentgen şüalanmasından (yəni elektronların tormozlanması nəticəsində baş verən şüalanmadan) başqa, həm də anod maddəsinin atomlarının daxili elektron təbəqələrindəki elektronların həyəcanlanması nəticəsində baş verən xarakteristik rentgen şüalanması da müşahidə olunur.

Əslində Rentgen öz təcrübələrində müəyyən etmişdi ki, şüalanmanın mənbəyi şüşə borunun «katod şüalarının», yəni katodun buraxdığı elektronların zərbələrinə məruz qalan hissəsidir. Rentgenin kəşfi Bor nəzəriyyəsi yaranandan 18 il qabaq baş vermişdi və o dövrdə X-şüaların mənşəyini başa düşmək çətin idi. Lakin indi bizə məlumdur ki, katod tərəfindən buraxılan yüksək enerjili elektronlar borunun şüşə divarında (və yaxud anodda) atomların adi halda dolmuş daxili təbəqələrindən elektronları çıxarır (yəni, daha yüksək enerjili təbəqələrinə keçirir) və bunun da nəticəsində atomda baş verən elektron keçidləri Rentgenin müşahidə etdiyi X-şüaların buraxılmasına səbəb olur. X-şüalar çox zaman Rentgenin şərəfinə Rentgen şüaları adlandırılır.

Qeyd edək ki, Rentgen borusunda anodu bombardman edən elektronların enerjisi çox da böyük olmadıqda tormozlanma şüalanması baş verir. Bu şüalanma kəsilməz spektrə malikdir və anodun hansı maddədən hazırlanmasından asılı deyildir.

Klassik elektrodinamikaya görə elektron tormozlandıqda uzunluğu 0-dan sonsuzluğa qədər bütün dalğalar şüalanmalıdır və şüalanmanın intensivliyinin maksimumuna uyğun dalğa uzunluğu elektronların sürəti və ya borudakı gərginlik artdıqca azalmasıdır. Nəzəriyyədən çıxan bu nəticələr təcrübədə təsdiq olunur. Lakin təcrübədə klassik elektrodinamikadan bir prinsipial kənarçıxma müşahidə olunur. Məlum olmuşdur ki, intensivliyin dalğa uzunluqlarına görə paylanma əyrisi koordinat başlanğıcına ( $\lambda=0$ ) getmir və U-dan asılı olaraq

$$\lambda_{min} = \frac{12,390}{U} \text{ \AA} \quad (9.3)$$

qiymətlərində kəsilir. Bu qısa dalğalı sərhəddin mövcudluğu şüalanmanın kvant təbiətindən bilavasitə alınır. Doğrudan da, əgər şüalanma elektronun tormozlanma zamanı itirdiyi enerji nəticəsində yaranırsa, onda onun enerji kvantı ( $\hbar\omega$ ) elektronun  $eU$  enerjisindən kiçik olmalıdır.

$$\hbar\omega \leq eU$$

Buradan asanlıqla almaq olar ki, şüalanmanın tezliyi  $\omega_{max} \leq eU/\hbar$  və ya dalğa uzunluğu

$$\lambda_{min} \leq \frac{2\pi c}{\omega_{max}} = \frac{2\pi\hbar c}{eU} \quad (9.4)$$

olmalıdır. Alınan nəticə (9.2) ilə üst-üstə düşür.

Lakin qeyd edək ki, anodu bombardman edən elektronların enerjisi atomun daxili təbəqələrindəki elektronları daha yüksək enerjili təbəqələrə keçirmək üçün kifayət etdikdə tormozlanma şüalanmasının fonunda xarakteristik şüalanmanın kəskin xətləri meydana çıxır. Bu xətlərin tezliyi anod maddəsinin növündən asılıdır. Məhz buna görə də bu şüalanma xarakteristik şüalanma adlanır.

## § 9.2. Rentgen spektrləri

Optik spektrlərdə olduğu kimi, rentgen spektrlərində də spektral xətlər üçün xüsusi işarələr daxil edilmişdir. Belə ki, müşahidə olunan xətlər seriyalar şəklində qruplaşdırılır. Bu seriyalar içərisində ən böyük intensivliyə malik olanı K- və L-seriyalardır. K-şüalanma və L-şüalanma anlayışları ilk dəfə 1908-ci ildə İsveçrə alimi Barkla tərəfindən daxil edilmişdir. Lakin K- və L-seriyalarının xətlərinin tezliyini, rentgen şüalarını buraxan atomun sıra nömrəsindən asılı olaraq, sisteməlik öyrənən ingilis alimi Mozli (1913) olmuşdur. Elektron daha yuxarı təbəqədən ən dərin təbəqəyə ( $n=1$ ) keçdikdə K-şüalanma baş verir. Məhz buna görə də K-seriyanın xətləri daha böyük enerjili şüalara uyğun gəlir. Buna oxşar olaraq, elektron yuxarı təbəqələrdən  $n=2$  olan təbəqəyə keçdikdə L-şüalanma baş verir. Başqa sözlə, rentgen spektrlərində K- və L-seriyalar sıra nömrəsi böyük olan atomlar üçün uyğun olaraq, Layman və Balmer seriyalarıdır. Deyilənlərə müvafiq olaraq bir çox hallarda  $n=1$  təbəqəsini K-təbəqə,  $n=2$  təbəqəsini isə L-təbəqə adlandırırlar. Sonrakı təbəqələr isə əlifba sırası ilə M-, N-, O- təbəqələr və s. adlanır.

Təcrübi yolla Mozli müəyyən etmişdir ki, rentgen spektrində spektral xəttin tezliyinin kvadrat kökü atomun sıra nömrəsinin xətti funksiyasıdır:

$$\sqrt{\omega} = C(z - \sigma) \quad (9.5)$$

Bu, Mozli qanunu adlanır. Burada C və  $\sigma$ -sabitlərdir.

Mozli qanunu, rentgen spektrlərində xəttin tezliyini və ya dalğa uzunluğunu ölçərək bu xətti buraxan atomun sıra nömrəsini müəyyən etməyə imkan verir. Bu qanun dövrü sistemdə elementləri yerləşdirərkən mühüm rol oynamışdır.

Mozli tapdığı qanunun sadə izahını da vermişdir. O, müəyyən etmişdir ki,

$$\omega = R(z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9.6)$$

düsturu ilə tapılan tezliyə malik xətlər yükü  $(z - \sigma)e$  olan nüvənin yaratdığı mərkəzi sahədə yerləşən elektronun  $n_2$  nömrəli enerji səviyyəsindən  $n_1$  nömrəli enerji səviyyəsinə keçidi zamanı buraxılan xətlərlə üst-üstə düşür. (9.6) ifadəsində R-Ridberq sabitidir:

$$R = \frac{me^4}{2h^3} \quad (9.7)$$

$\sigma$  - ekranlaşma sabitidir və onun mənası aşağıdakı mülahizədən aydın olur: rentgen şüaları buraxılarkən keçidlər edən hər bir elektrona nüvənin göstərdiyi təsir digər elektronlar tərəfindən müəyyən qədər zəiflənilir (yəni ekranlaşdırılır). Məhz bu ekranlaşdırıcı təsiri nəzərə almaq üçün  $z$ -dən müəyyən  $\sigma$  kəmiyyəti çıxılmalıdır.

Qeyd edək ki, (9.6) düsturunda nəzərdə tutulur ki, ekranlaşma sabiti  $\sigma$  hər iki term üçün eynidir. Əslində isə, məsələn, K-term üçün ekranlaşma L-term üçün ekranlaşmadan azdır. Çünki L-təbəqədə yerləşən elektronu K-təbəqədəki iki elektrondan başqa L-təbəqədəki digər elektronlar da ekranlayır. Lakin K-

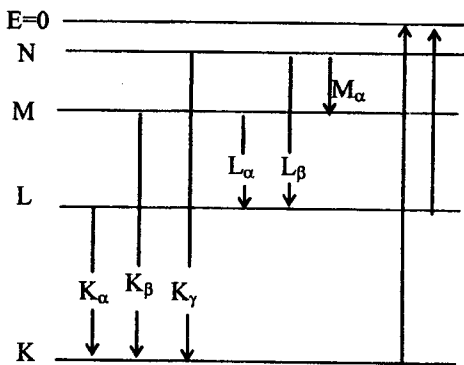
təbəqədəki hər bir elektronu yalnız bir dənə digər elektron ekranlayır. Ona görə də (9.6) düsturunu

$$\omega = R \left\{ \frac{(z - \sigma_1)^2}{n_1^2} - \frac{(z - \sigma_2)^2}{n_2^2} \right\} \quad (9.8)$$

kimi yazmaq daha düzgün olardı.

Aydındır ki, L-şüalar K-şüalara nisbətən daha kiçik enerjiyə və böyük dalğa uzunluğuna malik olacaqdır. Rentgen şüalarının daha kiçik enerjiyə və ya böyük dalğa uzunluğuna malik olan digər seriyaları da vardır. Məsələn, M-təbəqədə vakansiya olduqda M-seriya, N-təbəqədə vakansiya olduqda N-seriya və s. adlanır. Çoxelektronlu atom üçün keçidlər göstərilməklə enerji səviyyələrinin sadə sxemi 9.2 şəkildə verilmişdir. Aydındır ki, daha böyük enerjili K-seriya daha kiçik enerjili L-, M- və N-seriyalarla müşayiət olunacaqdır. Belə ki,  $K_\alpha$ -keçidi L təbəqəsində vakansiya yaradır və bu vakansiya  $L_\alpha$ -keçidi ilə ləğv olunur və bu da öz növbəsində  $M_\alpha$ -keçidinə və deməli, M təbəqəsində vakansiyaya gətirir və s. Biz burada nəzərə almırıq ki, L, M, N və s. təbəqələr öz növbəsində alt təbəqələrdən təşkil olunmuşlar. Məsələn, baxılan xəttin 2s-alt təbəqəyə və ya 2p-alt təbəqəyə keçid nəticəsində baş verməsindən asılı olaraq L xətlər bir-birindən fərqlənir. Bundan başqa spin-orbital qarşılıqlı təsir nəticəsində meydana çıxan incə quruluş da nəzərə alınmalıdır. Lakin rentgen spektrlərinin əsas xüsusiyyəti 9.2 şəkildən başa düşülür.

Qeyd edək ki, rentgen spektrləri optik spektrlərə nisbətən xeyli sadədir. Onlar, qeyd edildiyi kimi, K, L, M, N, O hərfləri ilə işarə edilmiş bir neçə seriyadan ibarətdir. Hər bir seriyadakı xətlər tezliyin artmasına uyğun olaraq  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , ... indeksləri ilə işarə olunur:  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $R_\gamma$ , ...,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$ , ... və s. Müxtəlif elementlərin rentgen spektrləri bir-birinə oxşayır. Atomun sıra nömrəsi artdıqca onun rentgen spektrləri bütövlükdə öz quruluşu dəyişmədən spektrlərin qısaldığı hissəsinə tərəf sürüşür. Bu isə onu təsdiq edir ki, rentgen spektrləri atomların bir-birinə oxşar olan daxili təbəqələrindəki elektronların keçidləri nəticəsində alınır.



Şəkil 9.2

## II HİSSƏ

### MOLEKULLARIN QURULUŞU

#### X FƏSİL. Molekullar haqqında ümumi məlumat

##### § 10.1 Molekullar, ionlar və sərbəst radikallar

Maddənin kimyəvi xassələrini daşıyan və müstəqil mövcud ola bilən ən kiçik neytral hissəciyi molekul adlanır. Molekulun tərkibinə eyni və ya müxtəlif atomlar daxil ola bilər. Atomun özü əslində biratomlu molekul sayıla bilər.

Neytral molekulardan başqa müsbət və mənfi molekulyar ionlar da ola bilər. Maddədə müsbət və mənfi ionlar birgə mövcuddur. İonlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri böyük olduğundan maddədə eyni işarəli müəyyən ionların çoxluğunu əldə etmək mümkün deyildir.

Doymamış valentliyi olan hissəciklər isə sərbəst radikallar adlanır. Sərbəst radikallarda cütləşməmiş spinə malik elektronlar olduğundan onların reaksiyaya girmək qabiliyyəti böyükdür. Sərbəst radikallara misal olaraq  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{OH}$  və s. göstərmək olar. Adi şəraitdə sərbəst radikalların yaşama müddəti, bir qayda olaraq, böyük olmur. Lakin bu hissəciklər kimyəvi proseslərdə mühüm rol oynayırlar. Belə ki, çoxlu sayda reaksiyaların getməsi sərbəst radikalların iştirakı olmadan qeyri-mümkündür. Çox yüksək temperaturlarda, məsələn, Günəş atmosferində mövcudluğu mümkün olan yeganə ikiatomlu hissəciklər sərbəst radikallardır ( $\text{CN}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}$  və s.).

Nisbətən stabil olan və adi şəraitdə yaşama müddəti böyük olan mürəkkəb quruluşa malik sərbəst radikallar da mövcuddur.

##### § 10.2 Adiabatik yaxınlaşma

Məlum olduğu kimi, molekul müsbət yüklü nüvələrdən və elektronlardan ibarət olan dayanıqlı sistemdir. Molekulların dayanıqlığını valent qüvvələri təmin edir. Bu qüvvələrin təbiəti çox mürəkkəbdir və kvant mexanikası qanunlarını tətbiq etməklə öyrənilə bilər.

Hər bir molekulda aşağıdakı dörd hərəkət növü mövcuddur:

1. Molekulun bütövlükdə irəliləmə hərəkəti. Bu hərəkət molekulun daxili xassələrinə heç bir təsir etmədiyi üçün onu nəzərə almamaq olar. Bu məqsədlə koordinat başlanğıcını molekulun kütlə mərkəzində yerləşdirmək lazımdır. Belə koordinat sisteminə nəzərən molekul sükunətdə olur.

2. Molekulun özünün bütövlükdə və ya onun ayrı-ayrı hissələrinin molekuldan keçən müəyyən oxlar ətrafında fırlanma hərəkəti.

3. Molekulu təşkil edən atomların nüvələrinin öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında kiçik rəqsləri. Belə rəqsi hərəkət nəticəsində molekulda atomlar arasındakı kimyəvi rabitələrin uzunluğu periodik dəyişir.

4. Elektronların hərəkəti. Elektronların kütləsi molekulu təşkil edən atomların nüvələrinin kütləsindən çox kiçik olduğuna görə, birinci yaxınlaşmada, nüvələrin hərəkətini nəzərə almayaraq, belə hesab etmək olar ki, nüvələr sükunətdədir və elektronlar sükunətdə olan nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahədə hərəkət edir.

Molekuldakı elektronları iki qrupa bölmək olar:

a) Molekulu təşkil edən atomların daxili təbəqələrində yerləşən elektronlar. Bu elektronlar həmişə uyğun nüvənin ətrafında «qalır» və kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak etmirlər.

b) Molekuldakı atomların valent elektronları. Molekul əmələ gələrkən bu elektronlar bütün molekul üçün ümumi olur və molekulardakı bütün nüvələr ətrafında hərəkət edərək dayanıqlı molekulun əmələ gəlməsini təmin edən valent qüvvələri yaradırlar.

Molekuldakı elektronların yuxarıdakı kimi iki qrupa bölünməsinin mümkünlüyü çoxlu sayda təcrübi faktlar və nəzəri hesablamalar vasitəsilə təsdiq olunmuşdur. Beləliklə, molekulaların kimyəvi xassələrini öyrənərkən onların tərkibinə daxil olan atomların yalnız valent elektronlarını nəzərə almaqla kifayətlənmək olar. Çünki atomların daxili təbəqələrindəki elektronlar kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində, demək olar ki, iştirak etmirlər.

Qeyd edək ki, molekulaların fiziki-kimyəvi xassələri və optik spektrləri məhz onlarda baş verən elektron, rəqs və fırlanma hərəkətləri ilə əlaqədar özünü büruzə verir. Elektronlar nüvələrə nisbətən çox kiçik kütləyə malik olduğundan, birinci yaxınlaşmada, rəqs və fırlanma hərəkətlərini nəzərə almamaq və vəziyyətləri fəzada fiksə olunmuş nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahədə elektronların hərəkəti üçün Şredinger tənliyini həll etmək olar. Sonrakı yaxınlaşmalarda isə rəqs və fırlanma hərəkətlərini nəzərə almaq mümkündür. Molekularda elektronların hərəkətinin, rəqsi hərəkətin və fırlanma hərəkətinin bir-birindən ayrı öyrənilməsi adiabatik yaxınlaşma adlanır. Bu yaxınlaşmanın mümkünlüyünü ilk dəfə 1927-ci ildə Born və Oppenheymer riyazi baxımdan əsaslandırmışdır. Ona görə də adiabatik yaxınlaşmanı çox zaman Born-Oppenheymer yaxınlaşması da adlandırırlar.

Adiabatik yaxınlaşmaya əsasən molekulaların spektrlərinin xarakterini də müəyyən etmək olar. Belə ki, bu yaxınlaşmada molekulun enerjisini  $E_{el}$  elektron,  $E_{rəqs}$  rəqs və  $E_{fırl.}$  fırlanma enerjilərinin cəmi kimi göstərmək olar:

$$E = E_{el} + E_{rəqs} + E_{fırl.} \quad (10.1)$$

Müəyyən edilmişdir ki,

$$E_{el} \gg E_{rəqs} \gg E_{fırl.} \quad (10.2)$$

Molekul bir haldan digərinə keçdikdə elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinin hər üçü eyni zamanda dəyişilə bilər. Ona görə də şüalanma keçidi üçün

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_{rəqs} - E''_{el}) + (E'_{fırl.} - E''_{fırl.}) \quad (10.3)$$

yaza bilərik.

Elektronların və nüvələrin kütlələrinin bir-birindən böyük fərqlərini nəzərə alsaq elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinin tezlikləri üçün

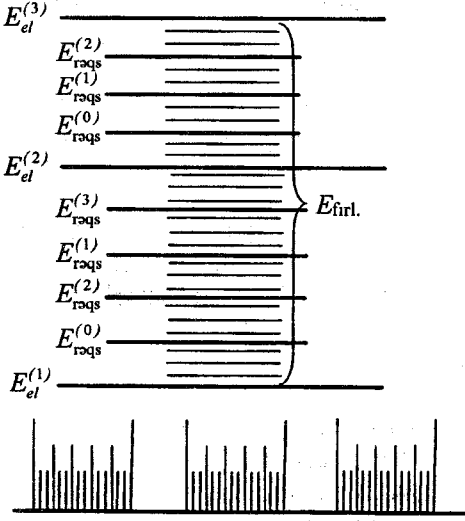
$$\nu_{el} \gg \nu_{r\ddot{a}qs} \gg \nu_{f\ddot{r}l} \quad (10.4)$$

münasibətlərini yazmaq olar.

(10.2) və (10.4) ifadələrinə əsasən

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{r\ddot{a}qs} \gg \Delta E_{f\ddot{r}l} \quad (10.5)$$

alırıq. Başqa sözlə, molekulda elektron səviyyələri arasındakı enerji fərqi rəqs



Şəkil 10.1 Molekulun enerji səviyyələrinin sxemi

olunur. Məhz buna görə də molekul üçün zolaqlı spektrlər alınır. Hər bir elektron keçidi nəticəsində bir zolaq alınır. Beləliklə, atomların xətti spektrlərindən fərqli olaraq, molekulun spektrləri ayrı-ayrı zolaqlardan ibarət olur. Bu zolaqların xassələri, onların intensivliyi, aralarındakı məsafə və s. hər bir molekulun fərdi xüsusiyyətlərindən asılıdır.

Yalnız yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan spektral cihazlarla müşahidə apardıqda molekulun spektrlərindəki zolaqlardan hər birinin bir-birinə çox yaxın yerləşmiş ayrı-ayrı xətlərdən ibarət olduğu görünür. Bu xətlər isə rəqs və fırlanma səviyyələri arasındakı keçidlərə uyğundur.

### § 10.3 Molekulların quruluşunun kvantmexaniki öyrənilməsi metodları

Məlumdur ki, adiabatik yaxınlaşmada molekulda elektronların hərəkəti nüvələrin hərəkətindən ayrı öyrənilir. Başqa sözlə, bu yaxınlaşmada molekulun tam dalğa funksiyası  $\psi$  elektronların  $\psi_{el}$  dalğa funksiyası ilə nüvələrin koordinatlarından asılı olan  $\psi_n$  funksiyasının hasilində göstərilə bilər:

$$\psi = \psi_{el} \cdot \psi_n \quad (10.6)$$

Burada  $\psi_{el}$  nüvələri sükunətdə hesab etməklə molekul üçün Şredinger tənliyinin həllindən tapılan dalğa funksiyasıdır. Aydındır ki, nüvələrin koordi-

natları  $\psi_{el}$  funksiyasının ifadəsinə parametr kimi daxil olmalıdır.

Qeyd edək ki, molekullar üçün Şredinger tənliyinin həlli riyazi baxımdan xeyli mürəkkəbdir. Relyativistik effektləri və elektronların spinlərini nəzərə almasaq molekullar üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi olar:

$$\left[ -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a \sum_{\mu} \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \right] \times \quad (10.7)$$

$$\times \psi(\vec{r}; \vec{R}) = E \psi(\vec{r}; \vec{R})$$

Burada  $a$  və  $b$  üzrə cəmlər nüvələr,  $\mu$  və  $\nu$  üzrə cəmlər isə elektronlar üzrə aparılır.  $n$  - molekuldakı nüvələrin,  $N$ -isə elektronların sayıdır.  $Z_a$ ,  $Z_b$  nüvələrin sıra nömrəsi,  $M_a$ -isə  $a$ -cı nüvənin kütləsidir.  $r_{a\mu}$  -  $\mu$ -cü elektrondan  $a$  -cı nüvəyə qədər məsafə,  $r_{\mu\nu}$  -  $\mu$  və  $\nu$  sayılı elektronlar,  $R_{ab}$  isə  $a$  və  $b$  nüvələri arasındakı məsafədir.  $\mu < \nu$  və  $a < b$  şərtləri iki elektron və iki nüvə arasındakı qarşılıqlı təsirin bir dəfə nəzərə alındığını, eləcə də  $\mu = \nu$  və  $a = b$  hədlərinin nəzərə alınmadığını göstərir.  $\vec{r}$  elektronların,  $\vec{R}$  -isə nüvələrin radius-vektorları yığıdır.

$$-\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \text{nüvələrin kinetik enerji operatoru,}$$

$$-\sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \text{elektronların kinetik enerji operatoru,}$$

$$-\sum_a \sum_{\mu} \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} - \text{nüvələrlə elektronlar arasında Kulon cazibə enerjisi,}$$

$$\sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} - \text{elektronlar arasında Kulon itələmə enerjisi}$$

$$\sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - \text{nüvələr arasında Kulon itələmə enerjisidir.}$$

Adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə (10.7) tənliyi xeyli sadələşir. Belə ki, adiabatik yaxınlaşmaya əsasən molekulda nüvələr sükunətdə hesab

olunur və nüvələrin  $T_n^a = -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2$  - kinetik enerji operatoru sıfıra bərabər

götürülür. Bu halda nüvələrarası  $R_{ab}$  - məsafəsi də sabit qalır və  $\frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} = const$

olur və onu hesablamaların sonunda nəzərə alırlar.

Beləliklə, adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə molekullar üçün Şredinger tənliyi xeyli sadələşir və aşağıdakı şəkllə düşür:

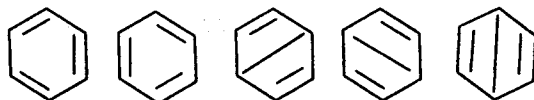
$$\left[ \sum_{\mu=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \right] \psi(\vec{r}; \vec{R}) = E \psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (10.8)$$

(10.3) tənliyi molekulda elektronların hərəkəti üçün Şredinger tənliyidir. Bu tənlik də olduqca mürəkkəbdir. Məsələn CH<sub>4</sub> molekulu üçün (10.8) tənliyinə 5<sub>nüvə</sub>×3 + 10<sub>elek</sub>×3=45 dəyişən daxil olur. Bu qədər dəyişənləri olan iki tərtibli differensial tənliyi dəqiq həll etmək mümkün deyildir.

Ümumiyyətlə, atom və molekullar üçün bu tənliyin həlli üsulları kvant kimyasında ətraflı araşdırılır. Burada isə biz yalnız onu qeyd etməklə kifayətlənəcəyik ki, molekullar üçün Şredinger tənliyini həll etmək üçün əsasən iki təqribi metod təklif olunmuşdur: 1)valent rabitələri (VR) metodu; 2)molekulyar orbitallar (MO) metodu.

Valent rabitələri metodunun əsas ideyası ondan ibarətdir ki, hər bir molekulda kimyəvi rabitələr ikimərkəzli və ikielektronludur. Bu ikimərkəzli rabitələrdən istifadə etməklə istənilən molekul üçün bir neçə quruluş sxemi yazmaq olar ki, bu sxemlər də həmin molekulun limit quruluşları adlanır. Molekulun tam dalğa funksiyası onun limit quruluşlarının dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində götürülür. Dalğa funksiyasının bu qayda ilə tapılması valent sxemlərinin toplanması metodu və ya rezonans nəzəriyyəsi adlanır. Rezonans nəzəriyyəsinin əsası Sleyter və Polinq tərəfindən qoyulmuşdur.

Valent rabitələri metodunun C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>- benzol molekuluna tətbiqinə baxaq. Molekul üçün bir-birindən asılı olmayan aşağıdakı 5 limit quruluşu təklif olunmuşdur.



Bu quruluşlardan 1 və 2 benzol molekulu üçün Kekule, 3,4 və 5 isə Dyüar quruluşları adlanırlar. Hesab olunur ki, hər bir limit quruluşu üçün dalğa funksiyası məlumdur. Molekulun tam dalğa funksiyasını isə limit quruluşlarının  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  və  $\psi_5$  dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində axtarırlar.

$$\psi = \sum_{k=1}^5 C_k \psi_k \quad (10.9)$$

$C_k$ -naməlum əmsallardır və hər bir  $C_k$  əmsalı molekulun  $k$ -cı limit quruluşunun mövcud olmasının

$$W_k = |C_k|^2 \quad (10.10)$$

ehtimalını təyin edir. Hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, Kekule quruluşlarının hər biri təqribən 39% ehtimalla, Dyüar sxemlərinin hər biri isə təqribən 7% ehtimalla reallaşırlar. 1 və 2 quruluşları eləcə də 3, 4 və 5 quruluşları bir-biri ilə ekvivalent olduqlarından  $C_1=C_2$  və  $C_3=C_4=C_5$  yazmaq olar. Onda molekulun dalğa funksiyasına iki naməlum sabit daxil olur:



$$\psi = C_1(\psi_1 + \psi_2) + C_3(\psi_3 + \psi_4 + \psi_5) \quad (10.11)$$

Bu sabitlərin qiymətləri isə variasiya prinsipi əsasında enerjinin minimumluğu şərtindən tapılır.

Qeyd edək ki, VR metodu ilə molekulların kvant mexaniki öyrənilməsi böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşır. Belə ki, mürəkkəb molekullar üçün bir-birindən asılı olmayan limit quruluşlarının sayı kəskin artır. Bu isə hesablamalar zamanı bəzi sadələşmələr qəbul edilməsini tələb edir və beləliklə, alınan nəticələrin dəqiqliyi şübhə doğurur. Bundan başqa VR metodunun prinsiplial çətinlikləri də vardır. Məsələn, bu metod birelektronlu Kimyəvi rabitəni (məsələn,  $H_2^+$  ionu) izah etməyə imkan vermir. VR metodu baxımından kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində cütləşməmiş spinə malik elektronların rolu başa düşülmür.

Hal-hazırda molekulların kvant mexaniki hesablanması üçün molekulyar orbitallar (MO) metodundan geniş istifadə olunur. MO metodu 1927-1929-cu illərdə Hund, Malliken və Lennard-Cons tərəfindən təklif edilmişdir.

Bu metodun əsas ideyası ondan ibarətdir ki, molekulda hər bir elektronun halı uyğun Şredinger tənliyinin həlli olan və molekulyar orbital adlanan (MO) birelektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Başqa sözlə, MO metoduna görə fərz olunur ki, molekulda elektronlar bu molekulu təşkil edən atomların nüvələrini əhatə edən molekulyar orbitallarda yerləşirlər.

Qeyd edək ki, molekulyar orbitallar metodu əslində atomların elektron quruluşunu tədqiq etmək məqsədilə istifadə olunan atom orbitalları metodunun molekullar üçün ümumiləşdirilməsindən ibarətdir. Bu, o deməkdir ki, çoxelektronlu atomlar üçün sərbəst elektronlar modelinə əsaslanmış Xartri-Fokun öz-özünə qərarlaşmış sahə metodunu eyni hüquqla molekullara da tətbiq etmək olar. Deməli, MO metoduna görə molekulda hər bir  $i$ -ci elektronun halı molekulyar orbital adlanan birelektronlu  $U_i$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Birmərkəzli funksiyalar olan atom orbitallarından fərqli olaraq molekulyar orbitallar çoxmərkəzli olurlar. Bu onunla əlaqədardır ki, MO adlanan  $U_i$  dalğa funksiyası elektrondan molekuldakı atom nüvələrinin hər birinə qədər olan məsafələrdən asılıdır;

- atomda olduğu kimi, molekulda da hər bir molekulyar orbitala uyğun elektron buludundan danışmaq olar;

- hər bir  $U_i$  molekulyar orbitali müəyyən molekulyar kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Bu ədədlər həmin  $U_i$  -yə uyğun olan enerji səviyyəsini və molekulyar orbitalin formasını müəyyən edir;

- hər bir  $U_i$  molekulyar orbitalına molekulun bir elektron enerji səviyyəsi uyğun gəlir (cırılaşma olan halda bir enerji səviyyəsinə bir neçə müxtəlif MO uyğun gəlir);

- atomda olduğu kimi, molekulda da hər bir elektron  $m_s$  spin kvant ədədi və  $\tau$  spin koordinatı ilə təsvir olunur:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}; \quad \sigma = \pm \frac{1}{2};$$

- atomun elektron quruluşu kimi molekulun da elektron quruluşu qurma prinsipinə əsasən aşağıdakı qayda ilə müəyyən edilir: əvvəlcə baxılan molekulun molekulyar orbitalları və enerji səviyyələri tapılır, sonra isə elektronlar ən aşağı səviyyedən başlayaraq Pauli prinsipi nəzərə alınmaqla bu enerji səviyyələrində yerləşdirirlər;

- spini də nəzərə almaqla elektronun molekulda halını təsvir edən dalğa funksiyası molekulyar spin-orbital (MSO) adlanır. Spin-orbital qarşılıqlı təsir nəzərə alınmadıqda MSO elektronun fəza koordinatlarından asılı olan  $U_i$  molekulyar orbitalı ilə  $U_{m_s}(\sigma)$  spin funksiyasının hasili kimi götürülür. MSO bilərək molekulun tam dalğa funksiyası defermenant dalğa funksiyası qurulur.

MO metodunun müxtəlif variantları mövcuddur ki, bunlardan biri də molekulyar orbitalların molekulu təşkil edən atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində göstərilmişdir. Bu, atom orbitallarının xətti kombinasiyası yaxınlaşmasında molekulyar orbitallar metodu (MO LCAO) adlanır. MO LCAO metoduna görə tapılmış molekulyar orbitalların elektronun spin funksiyasına hasilindən molekulyar spin-orbitallar alınır və molekulun dalğa funksiyası bu molekulyar spin-orbitallardan düzəldilmiş determinant dalğa funksiyalarının (bax: (4.26)) xətti kombinasiyası şəklində götürülür.

MO LCAO metodundan istifadə etdikdə molekulyar orbitalların ifadəsində atom orbitallarının naməlum əmsallarını tapmaq üçün cəbri tənliklər sistemini həll etmək lazım gəlir.

#### § 10.4. Molekulun elektron enerjisinin nüvələrarası məsafələrdən asılılığı

Məlumdur ki, atomların enerjisinin mümkün olan qiymətləri müəyyən sabit ədədlərdir. Molekullarda isə enerji nüvələr arasındakı məsafələrdən asılı olur. Doğrudan da, adiabatik yaxınlaşmada belə hesab edilir ki, molekulda elektronlar vəziyyətləri fəzada fiksə olunmuş, yəni sükunətdə olan nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahədə hərəkət edirlər. Buna uyğun olaraq da hər bir verilmiş zaman anında molekulun nüvələrin müəyyən yerləşməsinə uyğun olan enerjisindən, yəni nüvələrin ani konfigurasiyası üçün molekulun elektron enerjisindən və bu enerjinin nüvələrarası məsafələrdən asılı olaraq dəyişməsindən danışmaq olar. Beləliklə, molekulun enerjisinə nüvələrarası məsafələrdən asılı olan funksiya kimi baxmaq olar.

Molekulun elektron enerjisi dedikdə aşağıdakı enerjilərin cəmi başa düşülür:

- elektronların kinetik enerjisi;
- elektronların bir-biri ilə Kulon qarşılıqlı təsirinin enerjisi;
- elektronlar ilə sükunətdə olan nüvələr arasında Kulon qarşılıqlı təsirinin enerjisi;
- nüvələrin bir-biri ilə Kulon qarşılıqlı təsirinin enerjisi.

Çox mühümdür ki, molekulun elektron enerjisinə nüvələrin kinetik enerjisi daxil deyildir. Adından göründüyü kimi, «elektron enerjisi» dedikdə başa düşülməlidir ki, nüvələrin hərəkəti deyil, yalnız elektronların hərəkəti nəzərə alınır.

Beləliklə, molekulun elektron enerjisi nüvələr arasındakı məsafələrdən asılı olan  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k$  nüvə koordinatlarının funksiyası kimi yazıla bilər:

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k) \quad (10.12)$$

Nüvələr sükunətdə olduqda  $\varepsilon_{el}$  enerjisi nüvələrin verilmiş konfigurasiyasının fəzada bütövlükdə vəziyyətindən, yəni müəyyən istiqamətdə fırlanmasından və ya yerdəyişməsindən asılı olmayıb, yalnız nüvələrin nisbi  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k$  koordinatlarından asılıdır. Aydın ki, ən sadə halda, yəni ikiatomlu molekul üçün yalnız bir dənə nisbi koordinat olacaqdır ki, bu da iki nüvə arasındakı  $R$  məsafəsinə bərabərdir:

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(R) \quad (10.13)$$

$R \rightarrow \infty$  hesab etsək ki, ikiatomlu molekul ionlara deyil, iki dənə neytral atoma parçalanır, onda bu atomların elektron enerjilərinin cəmi  $\varepsilon_{el}(\infty)$  verir:

$$\varepsilon_{el}^{(1)} + \varepsilon_{el}^{(2)} = \varepsilon_{el}^{(\infty)} \quad (10.14)$$

$R \rightarrow 0$  olduqda isə nüvələrin bir-birini itələməsi nəticəsində  $\varepsilon_{el}(0) \rightarrow \infty$  olur. İkiatomlu molekulun dayanıqlı olması üçün, aydındır ki,  $0 < R < \infty$  intervalında  $R$  məsafəsinin müəyyən qiymətində,  $\varepsilon_{el}(R)$  enerjisi müəyyən minimum qiymətə malik olmalıdır (şəkil 10.2, I əyri). Əgər belə bir minimum yoxdursa (şəkil 10.2, II əyri), bu, o deməkdir ki, iki atom bir-birinə yaxınlaşdıqda dayanıqlı molekul əmələ gətirmir. Birinci hal iki atom bir-birinə yaxınlaşarkən onların bir-birini cəzb etdiyini, ikinci hal isə itələdiyini göstərir.  $\varepsilon_{el}$  enerjisinin minimum olduğu  $R_e$  məsafəsi tarazlıq məsafəsi adlanır.

Molekulun dissosiasiya enerjisi  $D_e$ , yəni atomlar arasındakı rabitəni qırmaq üçün sərf olunan enerji

$$D_e = \varepsilon_{el}(\infty) - \varepsilon_{el}(R_e) \quad (10.15)$$

olar.  $e$  indeksi göstərir ki,  $R_e$  və  $D_e$  kəmiyyətləri molekulun tarazlıq konfigurasiyasına aiddir.

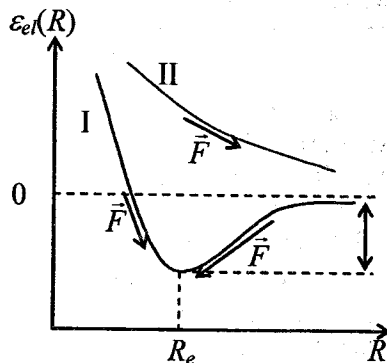
Qeyd edək ki, əslində  $D_e$  dissosiasiya enerjisini hesablayarkən molekulun sıfırıncı rəqs enerjisi də nəzərə alınmalı və dissosiasiya enerjisi  $\varepsilon_{el}(R_e)$ -dən deyil, bir qədər yuxarıda yerləşən sıfırıncı rəqs səviyyəsindən hesablanmalıdır.

Nüvələrin hərəkətini nəzərə aldıqda (10.12) və (10.13) funksiyaları potensial enerji rolunu oynayır. Onda ikiatomlu molekulda nüvələrə təsir edən qüvvə

$$F = -\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta R} \quad (10.16)$$

olar.

Göstərmək olar ki,  $R$  məsafəsinin  $R_e$  qiymətindən kiçik meyl etməsi zamanı nüvələrin hərəkəti harmonik rəqsi hərəkətdir. Bu məqsədlə I və II hallarında



Şəkil 10.2. Potensial enerji əyriləri

nüvələrə təsir edən qüvvənin istiqamətini müəyyən edək. Əvvəlcə I halına baxaq. Bu halda, 10.2 şəklindən göründüyü kimi,  $R < R_c$  olduqda  $\Delta R > 0, \Delta \varepsilon < 0$  və  $F > 0$  olur, yəni qüvvə  $R$  məsafəsinin artması istiqamətində yönəlmişdir.  $R > R_c$  olduqda isə  $\Delta R > 0, \Delta \varepsilon > 0$  və  $F < 0$  olur, yəni qüvvə  $R$  məsafəsinin azalması istiqamətində yönəlmişdir. Beləliklə, I halında qüvvə həmişə tarazlıq vəziyyətinə doğru yönəlmiş olur. Məlumdur ki, belə qüvvənin təsiri altında hissəcik öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında kiçik rəqs edir və dayanıqlı tarazlıq halında olur.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki,  $R > R_c$  olduqda atomlar arasında cazibə qüvvəsi ( $F(R) < 0$ ),  $R < R_c$  olduqda isə itələmə qüvvəsi ( $F(R) > 0$ ) təsir edir. Deməli, böyük məsafələrdə atomlar bir-birini cəzb edir və yaxınlaşdıqca birləşərək molekul əmələ gətirirlər. Ona görə də I çox zaman cazibə əyrisi adlanır.

İndi isə II hala baxaq. Bu halda 10.2 şəklindən göründüyü kimi, həmişə  $\Delta R > 0, \Delta \varepsilon < 0$  və  $F > 0$  olur ki, bu da  $R$ -in bütün qiymətlərində II əyrisinin itələmə qüvvəsinə uyğun olduğunu göstərir. Bu zaman atomlar bir-birinə yaxınlaşdıqca daha çox itələnir və molekul əmələ gələ bilmir. Ona görə də II əyri itələmə əyrisi adlanır.

$E_{el}(R)$  enerjisinin nüvələrarası  $R$  məsafəsindən asılılığını göstərən qrafiklər (şəkil 10.2) ikiatomlu molekul üçün potensial əyriləri də adlanır.

Çoxatomlu molekularda elektron enerjisi nüvələrin çoxlu sayda nisbi koordinatlarından asılıdır. Belə ümumi halda dayanıqlı molekulun əmələ gəlməsi yalnız o zaman mümkündür ki, nüvələrin asılı olmayan bütün  $k$  sayda nisbi koordinatlarının müəyyən sonlu qiymətlərində  $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$  elektron enerjisi minimuma malik olsun, yəni nüvələrin fəzada müəyyən tarazlıq konfigurasiyası mövcud olsun:

$$\rho_1 = \rho_{10}, \rho_2 = \rho_{20}, \rho_k = \rho_{k0} \quad (10.16)$$

Çoxatomlu molekularda nüvələrin hərəkətini nəzərə aldıqda (10.12) potensial enerji rolunu oynayır. Belə ki, nüvələrin (10.16) tarazlıq vəziyyətləri ətrafında ikiatomlu molekuldakına nisbətən daha mürəkkəb olan kiçik rəqsləri baş verir. Bu, sərbəstlik dərəcəsi  $k > 1$  olan sistemin kiçik rəqsləridir.

Həndəsi baxımdan  $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$  funksiyası  $k+1$  ölçülü fəzada  $k$  ölçülü səthdir. Molekul dayanıqlı olarsa, bu səth  $\varepsilon_{el}(\rho_{10}, \rho_{20}, \dots, \rho_{k0})$  minimumuna malik olur. Sərbəstlik dərəcəsi 2 olan sistem üçün potensial enerji səthlərinin mənzərəsi xüsusilə əyani olur. Belə ki, bu halda adi üçölçülü fəzada səthlər alınır ( $k=2, k+1=3$ ).

Nəhayət, qeyd edək ki, rəqslərin amplitudu böyüdükcə onlar artıq harmonik rəqslər olmur və anharmonik rəqslər adlanır. Bu halda rəqs səviyyələri ekvidistant olmayacaq və dissosiasiya sərhədinə yaxınlaşdıqca onlar arasındakı məsafə kiçiləcəkdir.

## § 10.5. Yan-Teller teoremi

Bu vaxta qədər biz nüvələri sükunətdə hesab edərək elektronların hərəkətinə baxırdıq və nüvələrin hərəkətinin elektronların hərəkətinə təsirini nəzərə almırdıq. Həqiqətdə isə nüvələrin hərəkəti elektronların hərəkətinə müəyyən dərəcədə təsir göstərir və bu, elektron-rəqs qarşılıqlı təsiri adlanır. Bu qarşılıqlı təsir çox böyük olmasa da, molekulların simmetrik konfigurasiyalarının dayanıqlığının öyrənilməsində mühüm rol oynayır. Bu fakt öz ifadəsini Yan-Teller teoremində tapmışdır.

Fərz edək ki,  $\hat{H}$  molekulun elektron halının nüvələrarası məsafələr parametrləri kimi daxil olan hamilton operatorudur. Məlumdur ki, tarazlıq vəziyyətindən nüvələrin kiçik meyl etməsi zamanı  $\hat{H}$  operatorunu  $q_{ai}$  normal rəqs koordinatlarına görə sıraya ayıra bilərik:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{ai} \hat{V}_{ai} \left| \begin{array}{l} q_{ai} \\ q_{ai} = 0 \end{array} \right. + \sum_{ai, \beta k} \hat{W}_{ai, \beta k} \left| \begin{array}{l} q_{ai, \beta k} \\ q_{ai} = 0 \\ q_{\beta k} = 0 \end{array} \right. + \dots \quad (10.17)$$

Burada,  $\hat{V}, \hat{W}, \dots$  yalnız elektronların koordinatlarından asılı olan əmsallardır;  $\hat{H}_0$  -nüvələrin verilmiş simmetrik konfigurasiyası üçün hamilton operatorudur:  $\hat{H}_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$ . Bu simmetrik konfigurasiyada cırılmış müəyyən  $E_0$  elektron terminə baxaq. Nüvələrin öz tarazlıq vəziyyətindən meyl etməsi mövcud simmetriyanın pozulmasına və deməli, termin parçalanmasına səbəb olacaqdır. Termin bu parçalanması nəticəsində alınan alt səviyyələr, cırılma olan hal üçün həyəcanlaşma nəzəriyyəsinə görə (10.17) ifadəsindəki ikinci həddin (xətti həddin) matris elementlərindən düzəldilmiş əsri tənliyin həllindən tapılmalıdır. Bu matris elementləri

$$V_{\rho\sigma} = \sum_{ai} q_{ai} \int \psi_\rho^{0*} \hat{V}_{ai} \psi_\sigma^0 dV \quad (10.18)$$

kimi təyin olunur. Burada  $\psi_\rho^0$  və  $\psi_\sigma^0 - E_0$  cırılmış terminə mənsub olan halların dalğa funksiyalarıdır:  $\hat{H}_0 \psi_\rho^0 = E_0 \psi_\rho^0, \hat{H}_0 \psi_\sigma^0 = E_0 \psi_\sigma^0$ .

1937-ci ildə Yan və Teller göstərdilər ki, nüvələri müəyyən simmetrik konfigurasiyaya uyğun olaraq yerləşmiş xətti olmayan çoxatomlu molekullar üçün (10.18) ifadəsinin sağ tərəfindəki bütün inteqrallar və deməli, bütövlükdə  $V_{\rho\sigma}$  matris elementləri sıfıra bərabər olur. Bu isə o deməkdir ki, uyğun əsri tənliyin bütün kökləri sıfıra bərabər olmalıdır, yəni  $E_0$  termi cırılmamış olmalıdır. Beləliklə, qeyri-xətti simmetrik molekulun əsas elektron termi cırılmamış term olmalıdır. Bu, Yan-Teller teoremi adlanır. Xətti molekullar bu mənada müstəsna təşkil edir. Belə ki, xətti molekul cırılmış elektron halında da dayanıqlı ola bilər.

## XI FƏSİL. Kimyəvi rabitənin növləri

### § 11.1. Birelektronlu kimyəvi rabitə. $H_2^+$ ionu

$H_2^+$  ionu təbiətdə mövcud olan ən sadə molekulyar sistemdir. Hidrogen molekulunu elektronlarla bombardman etdikdə o, ionlaşır və  $H_2^+$  ionu alınır.

$H_2^+$  ionunda bir dənə elektron iki protonun (nüvənin) yaratdığı sahədə hərəkət edir və kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsini təmin edir. Ona görə də deyirlər ki,  $H_2^+$  ionunda birelektronlu kimyəvi rabitə mövcuddur.

$H_2^+$  ionunda nüvələr arasındakı məsafə  $1,06 \text{ \AA}$ , onun H hidrogen atomuna və  $H^+$  ionuna parçalanması üçün lazım olan enerji, yəni dissosiasiya enerjisi  $2,65 \text{ eV}$ -dur. Məhz bu enerji çox zaman rabitə enerjisi adlanır.

Göründüyü kimi, hidrogen molekulunun müsbət ionu  $H_2^+$  kifayət qədər dayanıqlı hissəcikdir. Lakin klassik fizika və kimya elmi  $H_2^+$  ionunda birelektronlu kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi səbəblərini heç cür izah edə bilmirdi. Sonralar məlum oldu ki, birelektronlu kimyəvi rabitənin yaranması elektronun dalğa xassəsinə malik olması ilə əlaqədardır və sırf kvant mexaniki hadisədir.

$H_2^+$  ionu üçün Şredinger tənliyi

$$\left( -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right) \psi = E\psi \quad (11.1)$$

şəklindədir. Burada  $R$ -a və  $b$  nüvələri (protonlar) arasındakı məsafə,  $r_a$  və  $r_b$  isə elektronun, uyğun olaraq,  $a$  və  $b$  nüvələrindən olan məsafəsidir (şəkil 11.1).

MO LCAO metoduna görə (11.1) tənliyinin həlli olan  $\psi$  funksiyasını  $a$  və  $b$  hidrogen atomlarının  $1s$  atom orbitallarının ( $\psi_a$  və  $\psi_b$ ) xətti kombinasiyası şəklində götürərək  $H_2^+$  ionunun dalğa funksiyası üçün

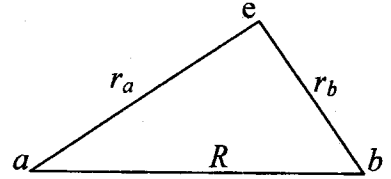
$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_a + \psi_b) \quad (11.2)$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_a - \psi_b) \quad (11.3)$$

ifadələrini tapırıq. Burada

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_k} \quad (k = a, b) \quad (11.4)$$

hidrogen atomunun  $1s$ -atom orbitalı,



Şəkil 11.1

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R} \quad (11.5)$$

isə  $\psi_a$  və  $\psi_b$  funksiyaları arasında örtmə inteqralıdır.

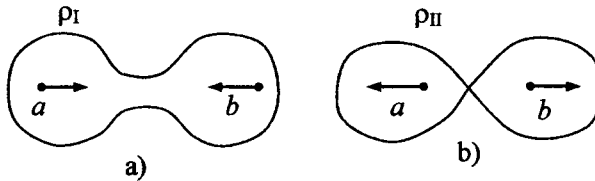
$H_2^+$  ionunda birelektronlu kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi səbəbini aydınlaşdırmaq məqsədi ilə nüvələr arası  $R$  məsafəsinin ortasından ona perpendikulyar keçən müstəvi üzərində elektron buludunun sıxlığını tapanıq. Bu oblastda  $r_a = r_b$  olduğundan  $\psi_a = \psi_b$  olar və

$$\rho_I = |\psi_I|^2 = \left| \frac{2\psi_a}{\sqrt{2(1+S)}} \right|^2 \neq 0 \quad (11.6)$$

$$\rho_{II} = |\psi_{II}|^2 = 0 \quad (11.7)$$

alarıq. Beləliklə, məlum olur ki,  $H_2^+$  ionunun  $\psi_I$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan halında nüvələrarası oblastda elektron buludunun sıxlığı sıfırdan fərqlidir (şəkil 11.2a) və bu elektron buludu protonları özünə cəzb edərək dayanıqlı sistemin əmələ gəlməsi üçün şərait yaradır. Bu halda nüvələrin öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında kiçik rəqslər etməsini də izah etmək olar. Doğrudan da, protonlar elektron buludu tərəfindən cəzb olunaraq bir-birinə yaxınlaşır və onların bir-birini itələmə qüvvəsi də artır. Elə bir an gəlir ki, bu itələmə qüvvəsi protonların elektron buludu tərəfindən cəzb olunduğu qüvvədən böyük olur və protonlar bir-birindən uzaqlaşır. Nəticədə itələmə qüvvəsi kiçilir və müəyyən andan sonra cazibə qüvvəsi üstün gəlir və protonlar yenidən bir-birinə doğru yaxınlaşırlar və s.

Bu proses periodik olaraq təkrarlanır və nüvələrin öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında kiçik rəqslər etməsinə səbəb olur.



Şəkil 11.2.  $H_2^+$  ionunda elektron buludunun paylanması sxemi

$H_2^+$  ionunun  $\psi_{II}$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan halında isə nüvələrarası oblastın ortasında elektron buludunun sıxlığı sıfıra bərabərdir və onun maksimumları bu oblastdan kənarında yerləşir (şəkil 11.2). Ona görə də protonlara əks istiqamətdə yönəlmiş və onları bir-birindən uzaqlaşdırıcı qüvvələr təsir edir. Nəticədə sistem dayanıqsız olur və  $H_2^+$  ionu dissosiasiya edir.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən məlum olur ki,  $H_2^+$  ionunun  $\psi_I$  molekulyar orbitalı sistemin dayanıqlı halını,  $\psi_{II}$  molekulyar orbitalı isə sistemin dayanıqsız halını təsvir edir. Məhz buna görə də  $\psi_I$  funksiyası rabitə əmələ gətirən

molekulyar orbital,  $\psi_{II}$  funksiyası isə rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbital adlanır.

Ümumiyyətlə, molekulyar orbitala uyğun elektron buludunun paylanma xarakterinə əsasən bu molekulyar orbitalın rabitə əmələ gətirən və ya rabitə əmələ gətirməyən olduğunu müəyyən etmək olar. Əgər nüvələrarası oblastda verilmiş molekulyar orbitala uyğun elektron buludunun sıxlığı artırsa, o, rabitə əmələ gətirən, azalırsa, rabitə əmələ gətirməyən MO adlanır.

Beləliklə, aydın olur ki, birelektronlu kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsini yalnız kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq izah etmək olar.

## § 11.2. H<sub>2</sub> molekulu. Qaytler-London metodu

Hidrogen molekulu iki protondan və iki elektrondan ibarət olan dayanıqlı sistemdir. Hissəciklər arasındakı məsafələri 11.3 şəklində göstəriləndiyi kimi işarə etsək H<sub>2</sub> molekulu üçün hamilton operatorunu

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}} \quad (11.8)$$

kimi, Şredinger tənliyini isə

$$\hat{H}\psi(1,2) = E\psi(1,2) \quad (11.9)$$

şəklində yazmaq olar.

Bu tənliyi dəqiq həll etmək qeyri-mümkündür. Ona görə də 1927-ci ildə Qaytler və London (11.9) tənliyini təqribi üsulla həll etdilər. Bu zaman onlar hidrogen molekulu dalğa funksiyasını qurarkən hidrogen atomunun 1s halının (11.4) ifadəsi ilə təyin olunan dalğa funksiyasından istifadə etmişlər.

(11.9) tənliyini həll edərkən Qaytler və Londonun fərziyyəsi ondan ibarətdir ki, hidrogen atomları arasında qarşılıqlı təsir çox zəifdir və H<sub>2</sub> molekulu yaranması H atomları arasında elektron mübadiləsi sayəsində mümkün olur. Bu fərziyyəyə əsasən hidrogen molekulu dalğa funksiyası

$$\psi_1(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (11.10)$$

kimi yazıla bilər. Burada nəzərə alınmalıdır ki, (11.4) ifadəsinə daxil olan  $r_a$  kəmiyyəti  $\psi_a(1)$  funksiyası üçün  $r_{a1}$ ,  $r_b$  kəmiyyəti isə  $\psi_b(2)$  funksiyası üçün  $r_{b2}$  kimi götürülməlidir.

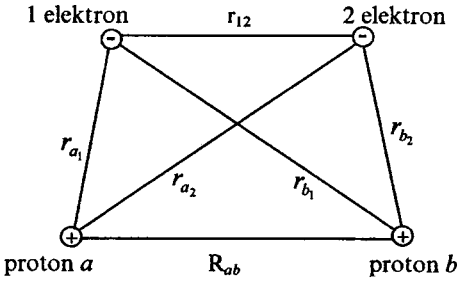
(11.10) ifadəsini yazarkən nəzərdə tutulur ki, 1-ci elektron  $a$  nüvəsi, ikinci elektron isə  $b$  nüvəsi yaxınlığında hərəkət edir. Lakin elektronların seçilməzliyi imkan verir ki, eyni ehtimalla 1-ci elektronun  $b$ , ikinci elektronun isə  $a$  nüvəsi yaxınlığında hərəkət etdiyini nəzərə almaqla H<sub>2</sub> molekulu dalğa funksiyası həm də

$$\psi_2(1,2) = \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (11.11)$$

şəklində yazıla bilər.

(11.10) və (11.11) funksiyaları eyni hüquqludur. Lakin bu funksiyalar H<sub>2</sub> molekulu dalğa funksiyası deyildir. Çünki elektronların





Şəkil 11.3. Hidrogen molekulunda hissəciklər arasındakı məsafələr

Burada, (11.10)-(11.13) funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində göstərmək olar.

$$\psi(1,2) = \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i(1,2) \quad (11.14)$$

Burada  $|c_i|^2$   $i$ -ci dalğa funksiyasına uyğun olan halın mövcud olması ehtimalını müəyyən edir. Fiziki mülahizələrə əsasən aydındır ki, hər iki elektronun eyni bir nüvənin ətrafında olması ehtimalı çox azdır. Ona görə də (11.14) ifadəsində  $c_3 \approx 0$ ,  $c_4 \approx 0$  götürmək olar.

Beləliklə, Qaytler-London yaxınlaşmasında  $H_2$  molekulunun dalğa funksiyası

$$\psi(1,2) = \sum_{i=1}^2 c_i \psi_i = c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_a(2) \psi_b(1) \quad (11.15)$$

kimi olur.

(11.15) ifadəsini (11.9)-də yerinə yazaraq alınan tənliyi həll etdikdə  $H_2$  molekulunun dalğa funksiyası və uyğun enerjisi üçün aşağıdakı ifadələr tapılır:

$$\psi_c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)], \quad E_1 = 2E_H + \frac{K+A}{1+S^2} \quad (11.16)$$

$$\psi_c = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)], \quad E_2 = 2E_H + \frac{K-A}{1-S^2} \quad (11.17)$$

Burada

$$S = \int \psi_a^* \psi_b dV \quad (11.18)$$

örmə inteqralı,  $E_H$ -hidrogen atomunun əsas halda enerjisi,  $K$  -  $H_2$  molekulunda hissəciklər arasında mümkün olan bütün Kulon qarşılıqlı təsirlərinin enerjilərinin cəmi (elektronlar arasına Kulon itələmə enerjisi, nüvələr arasında Kulon itələmə enerjisi, hər bir elektron ilə nüvələr arasındakı Kulon cazibə enerjisi),  $A - \rho_{ab}(i) = \psi_a(i)\psi_b(i)$  ( $i = 1,2$ ) mübadilə yük sıxlıqlarının iştirak etdiyi

molekuldakı hərəkəti onların sərbəst atomlardakı hərəkətindən kəskin şəkildə fərqlənir.

Elektronlar dalğa xassəsinə malik olduğundan  $H_2$  molekulunda hər iki elektronun eyni zamanda bir nüvə ətrafında dalğa funksiyalarını da yazı bilərik:

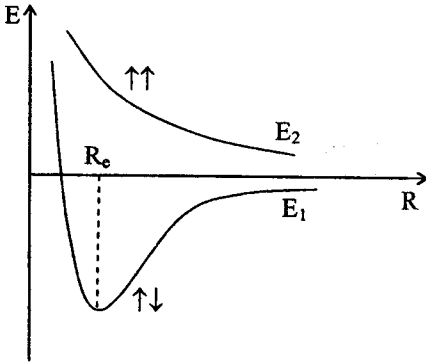
$$\psi_3(1,2) = \psi_a(1)\psi_a(2) \quad (11.12)$$

$$\psi_4(1,2) = \psi_b(1)\psi_b(2) \quad (11.13)$$

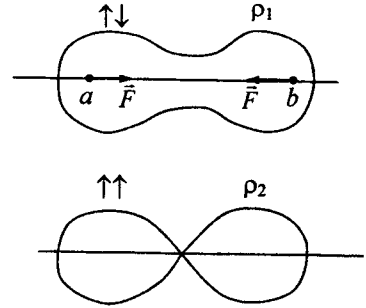
Onda  $H_2$  molekulunun tam dalğa funksiyasını, kvant mexanikasında superpozisiya prinsipinə uyğun olaraq,

qarşılıqlı təsirlərin enerjilərinin cəmidir (mübadilə yük sıxlıqları arasında Kulon itələmə enerjisi, mübadilə yük sıxlıqları ilə nüvələr arasında qarşılıqlı təsirin enerjisi).

(11.16) ifadəsindən görünür ki, əgər molekulda elektronların və ya nüvələrin yerini dəyişsək  $\psi_s$  funksiyası işarəsini dəyişmir. Ona görə də  $\psi_s$  nüvələrin və elektronların koordinatlarına nəzərən simmetrik funksiya adlanır. (11.17) ifadəsi ilə təyin olunan  $\psi_A$  funksiyası isə elektronların və ya nüvələrin yerini dəyişdikdə öz işarəsini dəyişir və buna görə də antisimmetrik funksiya adlanır.



Şəkil 11.4.



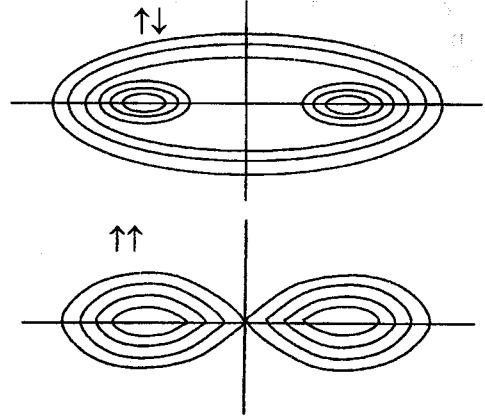
Şəkil 11.5

Hesablamalar göstərir ki, K, A və S kəmiyyətləri nüvələrarası  $R$  məsafəsindən asılıdır. Ona görə də  $E_1(R)$  və  $E_2(R)$  enerjiləri də bu məsafədən asılı olacaqdır.  $E_1(R)$  və  $E_2(R)$  funksiyalarının qrafikləri ümumi halda 11.4 şəklindəki kimi olacaqdır: I qrafik  $E_1$ , II qrafik isə  $E_2$  enerjisinə aiddir. Bu şəkildən görüldüyü kimi,  $E_1$  enerjisi müəyyən kəskin minimuma malik olduğu halda,  $E_2$  enerjisi üçün belə minimum yoxdur. Deməli,  $H_2$  molekulunun  $E_1$  enerjisinə malik olan və  $\psi_s$  funksiyası ilə təsvir olunan halı dayanıqlı,  $E_2$  enerjisi və  $\psi_A$  funksiyası ilə xarakterizə olunan halı isə dayanıqsız olmalıdır. Bunun səbəbini aydınlaşdırmaq üçün nüvələr arası fəzanın ortasında elektron buludunun sıxlığını tapmaq. Bu oblast üçün  $r_a=r_b$  olduğundan  $\psi_a=\psi_b$  şərti ödənilir. Ona görə də həmin oblastda  $\rho_1=|\psi_c|^2 \neq 0$  və  $\rho_2=|\psi_a|^2=0$  olur.  $H_2$  molekulunda elektron buludu sıxlığının paylanması 11.5 şəklindədir. Elektron buludunun paylanması isə sxematik olaraq 11.6 şəklində göstərilmişdir.

Bu şəkillərdən görünür ki,  $H_2$  molekulunun  $\psi_s$  funksiyası ilə təsvir olunan halında nüvələr arası fəzada elektron buludunun sıxlığı sıfırdan fərqlidir. Məhz bu mənfi yük protonları özünə cəzb edərək dayanıqlı kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsini təmin edir.

$H_2$  molekulunun  $\psi_A$  funksiyası ilə təsvir olunan halında isə nüvələr arası oblastda elektron buludunun sıxlığı sıfıra bərabərdir və onun maksimumları bu oblastdan kənarında yerləşir. Ona görə də protonlara onları bir-birindən uzaqlaşdıran qüvvələr təsir edir ki, bu da molekulun dissosiasiyasına səbəb olur.

Qaytler və London metodu ilə hesablamalar nəticəsində  $H_2$  molekulunda nüvələrarası tarazlıq məsafəsi  $R_0=0,869\text{\AA}$ , rabitə enerjisi isə  $E_0=3,14\text{ eV}$  alınır. Lakin bu kəmiyyətlər üçün təcrübədən  $R_0=0,74116\text{\AA}$  və  $E_0=4,766\text{ eV}$  qiymətləri tapılmışdır. Nəzəriyyə və təcrübə arasındakı bu uyğunsuzluğun səbəbi, yəqin ki,  $H_2$  molekulu üçün istifadə olunan dalğa funksiyasının hidrogen atomlarının dəyişilməmiş dalğa funksiyalarından qurulması və elektronlar arasında qarşılıqlı təsirin aşkar şəkildə nəzərə alınmamasıdır. Sonralar  $H_2$  molekulu üçün Şredinger tənliyini daha dəqiq həll etmək



Şəkil 11.6.  $H_2$  molekulunda elektron buludunun paylanması sxemi

üçün 1935-ci ildə Ceyms və Kulic 13 həddi, 1960-cı ildə Kolos və Rutan 50 həddi, 1965-ci ildə Kolos və Volnieviç 100 həddi olan dalğa funksiyasından istifadə etmiş və təcrübə qiymətlərdən cüzi fərqlənən nəticələr almışlar.

Beləliklə, klassik fizikanın və kimyanın izah edə bilmədiyi hadisəni, yəni  $H_2$  molekulunun əmələ gəlməsini kvant mexanikası müvəffəqiyyətlə izah etmiş oldu.  $H_2$  molekulunda mövcud olan kimyəvi rabitə kovalent rabitədir. Göründüyü kimi, bu rabitənin yaranması səbəblərini yalnız kvant mexanikası təsvirlərinə əsasən izah etmək mümkündür.

İndi isə  $H_2$  molekulunun yaranmasında elektronların spinlərinin rolunu araşdırıq.

Göründüyü kimi, Qaytler-London metodunda  $H_2$  molekulu üçün hamilton operatorunun (11.8) ifadəsinə elektronun spinindən asılı olan hədlər daxil deyildir. Ona görə də  $H_2$  molekulunun tam dalğa funksiyası fəza koordinatlarından asılı olan (11.16) və (11.17) funksiyalarının spin funksiyasına hasili kimi götürülməlidir. Bu məqsədlə  $H_2$  molekulu üçün mümkün olan spin funksiyalarını tapıq.

1) Elektronların spinləri antiparaleldir. Bu halda tam spin  $S=0$  və tam spinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyası  $M_S=0$  olur. Multipletlik  $2S+1=1$  olur, yəni baxılan hal sinqletdir.

Məlumdur ki, sinqlet halın məxsusi spin funksiyası elektronların yerdəyişməsinə nəzərən antisimmetrik olmalıdır. Ona görə də elektronların spinləri antiparalel olduqda spin funksiyası

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [U_{1/2}(\sigma_1)U_{-1/2}(\sigma_2) - U_{1/2}(\sigma_2)U_{-1/2}(\sigma_1)] \quad (11.19)$$

olar. Burada  $U_{m_s}(\sigma)$ -elektronun spin funksiyası,  $\sigma$ -spin koordinatı,  $m_s$ -spin kvant ədədidir.

2) Elektronların spinləri paraleldir. Bu halda  $S=1$ .  $M_S=0, \pm 1, 2S+1=3$  olur, yəni baxılan hal tripletidir. Bu halda mümkün olan spin funksiyaları aşağıdakı kimidir:

$$\begin{aligned} M_S=1 & U_{1/2}(\sigma_1)U_{1/2}(\sigma_2) \\ M_S=0 & \frac{1}{\sqrt{2}} [U_{1/2}(\sigma_1)U_{-1/2}(\sigma_2) + U_{1/2}(\sigma_2)U_{-1/2}(\sigma_1)] \\ M_S=-1 & U_{-1/2}(\sigma_1)U_{-1/2}(\sigma_2) \end{aligned} \quad (11.20)$$

Beləliklə, triplet halın spin funksiyaları elektronların yerləşməsinə nəzərən simmetrikdir.

İndi isə elektronların spinini də nəzərə almaqla  $H_2$  molekulunun tam dalğa funksiyasını tapaq. Məlumdur ki, atom və molekulların tam dalğa funksiyası elektronların yerdəyişməsinə nəzərən antisimmetrik olmalıdır. Bu şərtin ödənməsi üçün biz fəza koordinatlarına görə simmetrik olan  $\psi_s$  funksiyası ilə antisimmetrik spin funksiyasının, fəza koordinatlarına nəzərən antisimmetrik olan  $\psi_A$  funksiyası ilə simmetrik spin funksiyalarının hasilini götürməliyik. Onda  $H_2$  molekulunun tam dalğa funksiyası aşağıdakı kimi təyin olunur.

Sinqlet hal:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \times \quad (11.21)$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2}} [U_{1/2}(\sigma_1)U_{-1/2}(\sigma_2) - U_{1/2}(\sigma_2)U_{-1/2}(\sigma_1)] .$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \times \\ \times \begin{cases} U_{1/2}(\sigma_1)U_{1/2}(\sigma_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [U_{1/2}(\sigma_1)U_{-1/2}(\sigma_2) + U_{1/2}(\sigma_2)U_{-1/2}(\sigma_1)] \\ U_{-1/2}(\sigma_1)U_{-1/2}(\sigma_2) \end{cases} \end{aligned} \quad (11.22)$$

Beləliklə, məlum olur ki,  $H_2$  molekulunun sinqlet, yəni  $\Phi_1$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan halı dayanıqlı haldır. Yuxarıda göstəriləyi kimi, bu halda nüvələr arası oblastın ortasında mübadilə yük sıxlığı sıfırdan fərqlidir. Bu yük sıxlığı elektronların mübadiləsi sayəsində yaranır. Məhz bu mübadilə qarşılıqlı təsiri cazibə qüvvələrinin meydana çıxmasına və dayanıqlı molekulun yaranmasına səbəb olur. Başqa sözlə, iki hidrogen atomunda elektronların spinləri antiparalel olduqda onlar bir-birinə yaxınlaşdıqda sistemin enerjisinin kəskin azalması baş verir və kimyəvi rabitə yaranır. Bu kimyəvi rabitənin yaranmasına səbəb spinləri antiparalel olan elektronların hər iki nüvə yaxınlığında

hərəkət etməsidir ki, bunun da nəticəsində nüvələr arasında elektron buludunun sıxlığı böyük olan oblast yaranır və bu mənfi yük nüvələri özünə doğru cəzb edir. Cazibə nəticəsində elektronların və deməli, sistemin potensial enerjisi azalır və kimyəvi rabitə yaranır.

Elektronların spinləri paralel olduqda isə nüvələr arası oblastda elektron buludunun sıxlığı sıfıra qədər azalır, yəni elektronlar elə bil ki, nüvələr arası fəzadan itələnilir və kimyəvi rabitə yaranmır. Başqa sözlə, elektronların spinləri paralel olduqda onlar arasında mübadilə qüvvələri itələmə qüvvələri olur.

Deyilənlərdən aydın olur ki,  $H_2$  molekulunun yaranmasında əsas rolu mübadilə qüvvələri oynayır. Qeyd edək ki, mübadilə qüvvələri anlayışı klassik fizikada yoxdur. Bu, sırf kvant-mexaniki anlayışdır.

Mübadilə qüvvələrinin bir sıra mühüm xüsusiyyətləri vardır. Belə ki, bu qüvvələr elektron buludları bir-birini örtərkən meydana çıxır və yaxına təsir qüvvələrdir.

Mübadilə qüvvələri istiqamətlənmiş təsire malikdir. Məsələn  $CH_4$  molekulunda bu qüvvələr yalnız tetraedrik bucaqlar ( $109^\circ 28'$ ) altında yönələrək C-H rabitələrinin əmələ gəlməsini təmin edir.

Mübadilə qüvvələri doyma xassəsinə malikdir. Belə ki, ikidən artıq eyni elektron buludlarının bir-birini örtməsi zamanı bu qüvvələr itələmə qüvvələri olur. Məsələn, təbiətdə  $H_3$  molekulunun mövcud olmaması mübadilə qüvvələrinin məhz doyma xassəsinə malik olması ilə izah olunur. Doğrudan da, fərz edək ki, hidrogen molekuluna bir dənə hidrogen atomu yaxınlaşır. Hidrogen molekulunda spinləri antiparalel olan iki elektron olduğundan  $H_2$  molekulunu ilə H atomu arasında spinləri antiparalel olan elektronların mübadiləsi baş verə bilməz. Çünki belə mübadilə nəticəsində  $H_2$  molekulunda spinləri paralel olan elektronların mübadiləsi isə itələmə qüvvələrinin meydana çıxmasına səbəb olur. Beləliklə, hidrogen molekuluna üçüncü hidrogen atomunun birləşməsi, yəni dayanıqlı  $H_3$  molekulunun yaranması qeyri-mümkündür.

Hidrogen molekulunda elektronların spinləri antiparalel olduğundan, onun tam spini  $S=0$  olur. Buradan aydın olur ki, hidrogen molekulunun maqnit momenti də sıfıra bərabər olmalıdır, yəni hidrogen molekulunu diamagnet olmalıdır. Bu fakt təcrübə ilə təsdiq olunur.

### § 11.3. Kovalent rabitə

Elektron buludunun paylanma xarakterindən asılı olaraq kimyəvi rabitənin müxtəlif növləri vardır. Hər bir kimyəvi rabitə üçün elektron buludunun özünəməxsus paylanması olduğundan, aydındır ki, təbiətdə çoxlu sayda müxtəlif kimyəvi rabitələr yarana bilər. Bütün bu kimyəvi rabitələri öyrənmək üçün isə vahid bir metoddan istifadə etmək olmaz. Ona görə də kimyəvi rabitələri öyrənərkən bir neçə limit hallarına baxılması ilə kifayətlənilir. Qalan hallar isə baxılan kimyəvi rabitənin hansı limit halına mənsub olmasından asılı olaraq nəzərdən keçirilir.

Kovalent rabitə elektromənilikləri bir-birinə bərabər və ya yaxın olan atomlar arasında yaranır.  $H_2$  molekulunu üçün Şredinger tənliyini həll edərək

Qaytler və London göstərmişlər ki, kovalent rabitəni əsasən mübadilə qüvvələri yaradır. Bu qüvvələr elektron buludları bir-birini örtükdə meydana çıxır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, kovalent rabitəni əmələ gətirən elektronların spinləri antiparalel olmalıdır. Kovalent rabitə ikielektronlu rabitədir və bu rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən atomların hər biri bir dənə elektron təqdim edir.

Müəyyən edilmişdir ki, kovalent rabitənin xassələri onun iki eyni və ya iki müxtəlif atomlar arasında əmələ gəlməsindən prinsipial şəkildə asılıdır. Məhz buna görə də kovalent rabitə iki yerə bölünür:

1. Homopolyar rabitə – eyni atomlar arasında yaranan kovalent rabitə;
2. Heteropolyar rabitə – müxtəlif atomlar arasında yaranan kovalent rabitə.

Kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən A və B atomları arasında yaranan A-B rabitəsinin dalğa funksiyasını

$$\psi_{A-B} = a\psi_A + b\psi_B \quad (11.23)$$

kimi yazmaq olar. Burada  $\psi_A$  və  $\psi_B$  – A və B atomlarının rabitədə iştirak edən elektronlarının dalğa funksiyası,  $a$  və  $b$  isə  $\psi_{A-B}$  funksiyasında, uyğun olaraq,  $\psi_a$  və  $\psi_b$  funksiyalarının payını müəyyən edən əmsallardır.

(11.23) ifadəsində  $a=b$  olduqda homopolyar,  $a \neq b$  olduqda isə heteropolyar rabitə alınır.

Homopolyar rabitədə elektron buludu hər iki nüvəyə nəzərən simmetrik paylanmış olduğundan bu rabitənin dipol momenti sıfıra bərabərdir. Başqa sözlə, homopolyar rabitə qeyri-polyardır (məsələn,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  və s.).

Heteropolyar rabitədə elektron buludu nüvələrə nəzərən simmetrik paylanmamışdır və nüvələrdən birinə doğru sürüşmüş olur. Başqa sözlə, heteropolyar rabitə sıfırdan fərqli sabit dipol momentinə malikdir, yəni o, polyar rabitədir (məsələn,  $LiH$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,  $HF$  və s.).

Qeyd edək ki, kovalent rabitənin polyar və qeyri-polyar hesab edilməsi şərtidir. Belə ki, elektronların dalğa xassəsinə malik olması nəticəsində, hətta iki eyni atom arasında yaranan kovalent rabitədə hər iki elektronun eyni bir nüvənin yaxınlığında yerləşməsi ehtimalı vardır. Bunun da nəticəsində həmin rabitə ani polyarlığa malik olur. Məsələn,  $H_2$  molekulunda müəyyən anda elektron buludunun paylanması  $H^-H^+$  ion cütünün yaranmasına [(11.12) funksiyası] uyğun ola bilər. Lakin eyni ehtimalla  $H^-H^+$  ion cütü [(11.13) funksiyası] yaranır ki, bu da orta hesabla elektron buludunun simmetrik paylanmasına və dipol momentinin sıfıra bərabər olmasına gətirir.

Müxtəlif atomlar arasındakı kovalent rabitədə isə elektronların nüvələrdən birinin yaxınlığında olması ehtimalı həmişə böyükdür və bunun da sayəsində rabitənin dipol momenti sıfırdan fərqli olur.

## § 11.4. İon rabitəsi

Əgər (11.23) ifadəsində  $b \gg a$  olarsa, onda  $A-B$  rabitəsi ion rabitəsi adlanır. Deməli, ion rabitəsi heteropolyar rabitənin limit halıdır. Belə ki, əgər atomların elektromənfiliyi bir-birindən kəskin fərqlənsə, onda bu atomlar arasında rabitə əmələ gələrkən elektron buludu elektromənfiliyi böyük olan atoma doğru sürüşür və atomlar əks işarəli elektrik yükünə malik olan hissəciklərə, yəni ionlara çevrilirlər. Bu ionlar arasında Kulon cazibəsi nəticəsində yaranan kimyəvi rabitə ion rabitəsi olur. Məsələn, metalların atomları öz valent elektronlarını asanlıqla verir, qeyri-metal atomlar isə bu elektronları hərisliklə qəbul edir.

Elektromənfiliyi bir-birindən kəskin fərqlənən atomların qarşılıqlı təsiri zamanı bu atomlar, qeyd etdiyimiz kimi, əks işarəli ionlara çevrilir:

$$A = A^+ + e + J_A \quad (11.24)$$

$$B + e = B^- - E_B \quad (11.25)$$

Burada  $J_A - A$  atomunun ionlaşma enerjisi,  $E_B - B$  atomunun elektrona hərisliyidir.  $A^+$  və  $B^-$  ionları arasında yaranan Kulon cazibə qüvvəsi molekulun yaranmasına səbəb olur və bu zaman müəyyən  $E$  enerjisi ayrılır və ya udulur:

$$A^+ + B^- = A^+ + B^- + E \quad (11.26)$$

Nəticədə alınan molekulda ionlar bir-birindən elə məsafədə yerləşir ki, onlar arasında təsir edən itələmə və cazibə qüvvələri bir-birini tarazlaşdırır. Beləliklə, ion rabitəsinin əmələ gəlməsini

$$A + B = A^+ B^- + J_A - E_B + E \quad (11.27)$$

tənliyi ilə ifadə etmək olar.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, ion rabitəsinin əmələ gəlməsində əsas rolu mübadilə qüvvələri deyil, elektrostatik qüvvələr oynayır. Ona görə də ion rabitəsinin əmələ gəlməsini izah etmək üçün kvant mexanikası metodlarını tətbiq etməyə ehtiyac yoxdur. Məhz buna görədir ki, kvant mexanikası yaranmamışdan qabaq, 1916-cı ildə, Kossel ion rabitəsinin yaranmasını izah edərək göstərmişdir ki, ion rabitəsi ona görə yaranır ki, Mendeleev cədvəlində hər bir atom öz elektron təbəqəsini uyğun təsirsiz qaz atomunun elektron təbəqəsinə tamamlamağa çalışır. Məsələn,  $KF$  birləşməsi yaranarkən  $K^+$  ionu  $Ar$  atomunun,  $F^-$  ionu isə  $Ne$  atomunun elektron konfigurasiyasına malik olur.

Elektronların dalğa xassəsinə malik olması sayəsində, ion rabitəsi əmələ gələrkən, elektronun, bir atomdan digərinə tamamilə keçməsi baş verə bilməz, yəni sırf (100%-li) ion rabitəsi mümkün deyildir. Doğrudan da, belə ion rabitəsinin əmələ gəlməsi (11.23) ifadəsində  $a=0$ ,  $b=1$  olması deməkdir. Lakin, elektron dalğa xassəsinə malik olduğuna görə, onun  $A$  nüvəsi yaxınlığında olması ehtimalı çox kiçik olsa da, hər halda sıfırdan fərqlidir ( $a^2 \neq 0$ ). Doğrudan da, hesablamalarla göstərilmiş və təcrübədə təsdiq olunmuşdur ki, ən tipik  $NaCl$  ion rabitəsi əmələ gələrkən  $Na$  atomundan elektron buludunun yalnız 0,8 hissəsi  $Cl$  atomuna keçir, 0,2 hissəsi isə  $Na$  atomunun ətrafında qalır, yəni  $Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$ .

Atomlar arasındakı qarşılıqlı təsirin potensial enerjisini hesablamalı üçün hələ 1907-ci ildə Q.Mi aşağıdakı ifadəni təklif etmişdir:

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \quad n > m \quad (11.28)$$

Burada  $A$  və  $B$  müsbət sabit ədədlərdir.  $n > m$  şərti onu göstərir ki, müsbət hədd daha çox üstünlük təşkil edir. Belə ki,  $r \rightarrow 0$  olduqda ikinci hədd daha sürətlə sonsuzluğa,  $r \rightarrow \infty$  olduqda isə sıfıra yaxınlaşır. Bu isə o deməkdir ki, böyük məsafələrdə atomlar arasında cazibə, kiçik məsafələrdə isə itələmə qüvvələri əhəmiyyət kəsb edir. Sonralar təklif olunan ifadələr nəzəri cəhətdən daha yaxşı əsaslandırılmış olsa da, Mi potensialına nisbətən daha yaxşı olan nəticələr vermədiyi üçün və onların tətbiqi riyazi cəhətdən çox mürəkkəb olduğu üçün əsasən (11.28) ifadəsindən istifadə olunur. Bir valentli ionlar arasındakı qarşılıqlı təsire baxdıqda SQSE sistemində  $A=e^2$ ,  $m=1$ , BS sistemində isə  $A=e^2/4\pi\epsilon_0$ ,  $m=1$  götürülür.

Atomlar arasındakı  $r_0$  tarazlıq məsafəsi üçün  $U(r_0)$  kəmiyyətini Mi potensialı vasitəsilə hesablayaq. Bu məqsədlə naməlum  $B$  parametrini təcrübi yolla təyin edilə bilən  $r_0$  kəmiyyəti ilə ifadə edək.  $r=r_0$  nöqtəsində  $U(r)$  funksiyası minimuma malik olduğundan

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$$

şərtinə əsasən (11.28) ifadəsindən  $r=r_0$  görə törəməni  $r=r_0$  nöqtəsində sıfıra bərabər edərək

$$B = \frac{m}{n} A r_0^{n-m} \quad (11.29)$$

və ya

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{m}{n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n \right] \quad (11.30)$$

alırıq. Bu ifadə  $B$ -nin yerinə  $r_0$  kəmiyyəti durur.  $r_0$  sadəcə olaraq atomların nüvələri arasındakı məsafədir və molekulda həmin məsafəni təyin etmək olur. Ona görə potensial enerjisinin minimum qiyməti

$$U(r_0) = -\frac{A}{r_0^m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \quad (11.31)$$

olar. Birvalentli ionlardan ibarət olan ikiatomlu molekul üçün

$$U(r_0) = -\frac{e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (11.32)$$

alırıq.

Beləliklə, birvalentli elementlərin atomları arasında yaranmış  $A^+ B^-$  ion rabitəsinin  $E_{AB}$  enerjisi

$$E_{AB} = \frac{e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) + E_B - J_A \quad (11.33)$$



ifadəsi ilə təyin olunur. Burada  $R_0$ -ionlar arasındakı tarazlıq məsafəsi,  $n$  isə ionun təbiətindən asılı olan əmsal,  $e$  - elektronun yüküdür.

He, Ne, Ar, Kr və Xe atomlarının elektron konfigurasiyasına malik olan ionlar üçün  $n$ , uyğun olaraq, 5, 7, 9, 10, 12 olur. Qeyd edək ki, (11.33) ifadəsindəki birinci hədd  $n$  kəmiyyətinin aldığı qiymətlərə o qədər də həssas deyildir. Məsələn, biz  $n=11$  əvəzinə  $n=9$  götürsək, bu zaman həmin həddin hesablanmasında xəta 2% olacaq (doğrudan da,  $\left(1 - \frac{1}{11}\right) - \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \frac{10}{11} - \frac{8}{9} = \frac{2}{99} \approx 0,02$ ).

Misal olaraq, KCl qaz molekulu üçün  $E_{AB}$  kəmiyyətini hesablayaq. ( $R_0=2,67\text{Å}$ ,  $E_{Cl}=3,61\text{ eV}$ ,  $J_K=4,34\text{ eB}$ ). Baxılan hal üçün  $n=9$  götürməliyik. Onda

$$E_{KCl} = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2,67 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{9}\right) + 3,61 - 4,34 =$$

$$= 4,79 + 3,61 - 4,34 = 4,06\text{ eV} = 93,6 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} \quad (11.34)$$

Burada erq ölçü vahidindən eV vahidinə keçmək üçün kəsrin məxrəcinə  $1,6 \cdot 10^{-12}$  vuruğu daxil edilmişdir.

(11.34) ifadəsində alınan qiymət KCl molekulunun rabitə enerjisi üçün təcrübədə tapılan qiymətə (101 kkal/mol) yaxındır. Bu uyğunsuzluğun səbəbi, əlbəttə ki, sırf ion rabitəsinin mümkün olmaması, yəni baxılan halda  $K^+$  və  $Cl^-$  ionlarının əmələ gəlməməsidir. Bunu aşağıdakı misal da sübut edir. Əgər KCl molekulu doğrudan da  $K^+$  və  $Cl^-$  ionlarından ibarətdirsə, nüvələrarası 2,67 Å məsafəsinə uyğun dipol momenti 12,8 D olardı; həqiqətdə isə KCl molekulunun dipol momenti 11,05 D-dir.

Çoxvalentli ionlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullar üçün (11.32) ifadəsi

$$U(r_0) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (11.35)$$

şəklində yazılmalıdır. Burada  $Z_1$  və  $Z_2$  ionların yüküdür. Lakin (11.35) ifadəsi (11.32) ifadəsinə nisbətən çox az istifadə olunur. Çünki belə molekullarda kimyəvi rabitə ion rabitəsindən çox fərqlənir və ona görə də (11.35) ifadəsi kobud yaxınlaşmadır.

Qeyd etdiyimiz kimi, ion rabitəsi heteropolyar rabitənin limit halıdır. Ona görə də heteropolyar rabitəni nəzərdən keçirərkən bu rabitənin kovalent və ya ion xarakterli olmasından danışmaq olar. Əgər baxılan rabitədə elektron buludunun paylanması: ion və ya kovalent rabitə üçün xarakterik olan paylanmaya yaxındırsa, onda deyirlər ki, bu rabitə ion və ya kovalent xarakterli rabitədir.

İon rabitəsinə və kovalent rabitəni bir-birindən fərqləndirən bir sıra xüsusiyyətlər vardır.

1. İon rabitəsinin dipol momenti kovalent rabitənin dipol momentindən xeyli böyükdür və 9-12  $D$  olur. Kovalent rabitənin dipol momenti isə ya sıfıra bərabərdir (eyni atomlar), ya da çox kiçikdir (elektromənfiliyi bir-birinə yaxın olan atomlar).

2. Kovalent rabitələr, əvvəllər qeyd etdiyimiz kimi, doyma və fəzada dəyişməz istiqamətə malikdir. Doğrudan da, ionları yüklü kürəcik kimi təsəvvür etsək, bu kürəciyin yaratdığı elektrik sahəsinin qüvvə xətləri fəzada bütün istiqamətlərdə bərabər yönəlmişdir. Ona görə də hər bir ion əks işarəli yükə malik olan ionu istənilən istiqamətdə özünə cəzb edə bilər, yəni ion rabitəsi istiqamətlənmə xassəsinə malik deyil. Digər tərəfdən aydındır ki, əks işarəli ionun bir-birilə qarşılıqlı təsiri ionların yaratdığı elektrostatik sahələrin tam qarşılıqlı kompensasiyasına səbəb ola bilməz. Məhz buna görə də həmin ionlar əks işarəli başqa ionları da digər istiqamətlərdə özünə cəzb etməyə qabildir. Deməli, ion rabitəsi kovalent rabitədən fərqli olaraq, doyma xassəsinə də malik deyildir.

Məsələn, NaCl kristalında hər bir ion altı yaxın qonşu ionla rabitə əmələ gətirir, yəni hər bir ionun koordinasiya ədədi 6-dır. Lakin bu, ion rabitəsinin doyması ilə deyil, Na və Cl atomlarının ölçüsü ilə əlaqədardır.

3. İon rabitəsi nəticəsində yaranan birləşmələr bərk halda ion kristalları, kovalent rabitə nəticəsində yaranan birləşmələr isə molekulyar kristallar adlanır. Kulon qüvvələri doyma xassəsinə malik olmadığına görə ion kristalında hər bir ion istənilən sayda ionla (əgər bu ionların ölçüləri imkan verərsə) qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Bu baxımdan ion kristalı nəhəng bir molekuldur. Molekulyar kristallarda isə qonşu molekulalar bir-biri ilə örtmə qüvvələri vasitəsilə qarşılıqlı təsirdə ola bilmir. Çünki həmin qüvvələr doyma xassəsinə malikdir. Molekulda hər bir atom bu molekulun digər atomu ilə kovalent rabitədə olduğu üçün qonşu molekulun atomu ilə kovalent rabitədə iştirak edə bilməz. Molekulyar kristallarda molekulalar arasındakı qarşılıqlı təsir Van-der-Vaals qüvvələri vasitəsilə baş verir.

Məhz yuxarıda deyilənlərə əsasən aydın olur ki, nə üçün ion kristalların ərimə temperaturu molekulyar kristalların ərimə temperaturundan xeyli yüksəkdir. Elə buna görədir ki, çox da yüksək olmayan otaq temperaturunda bəzi kovalent birləşmələr ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CH_4$  və s.) qaz halında olur.

İon birləşmələri isə adi şəraitdə kristal maddələrdir. Ona görə də ion birləşmələri üçün NaCl, CsCl və s. kimi ikiionlu molekul anlayışı öz mənasını itirir. Hər bir kristal külli miqdarda ionlardan ibarətdir:  $Na_nCl_n$ ,  $Cs_nCl_n$ .

4. İon birləşmələrin suda məhlulu elektrik cərəyanını yaxşı keçirdiyi halda kovalent birləşmələrin suda məhlulu elektrik keçirir.

5. Rabitənin enerjisinə görə də onun ion və ya kovalent xarakterli olduğunu müəyyən etmək olar. Belə ki,  $A-B$  kovalent rabitəsinin enerjisi  $A-A$  və  $B-B$  rabitələrinin enerjisinin cəminin yarısına bərabərdir:

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad (11.36)$$

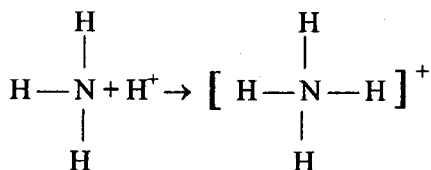
İon rabitəsi üçün isə (11.36) şərti ödənmir.

## § 11.5. Donor-akseptor rabitəsi

Məlum olduğu kimi, Qaytler və Londona görə, kovalent rabitə spinləri antiparalel olan elektron cütü tərəfindən yadadır. Belə ki,  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $O_2$  və s. molekullar yaranarkən hər bir atom bir elektron təqdim edir və bu elektronların spinləri antiparalel olmalıdır. Lakin bir sıra hallarda kovalent rabitə bir atom tərəfindən 2 elektron, digər atom tərəfindən isə boş atom orbitalı təqdim edilməklə yaranır. Bu qayda ilə yaranmış kovalent rabitə donor-akseptor rabitəsi adlanır. Elektron cütünü təqdim edən atom donor, boş orbitalı təqdim edən atom isə akseptor adlanır.

Qeyd edək ki, donor akseptor qarşılıqlı təsiri bir çox kimyəvi reaksiyaların ilkin mərhələsində özünü büruzə verir, kataliz proseslərinin əsasını təşkil edir, məhlullarda molekullar və ionların solvatasiyasını təmin edir və bir çox yeni birləşmələrin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

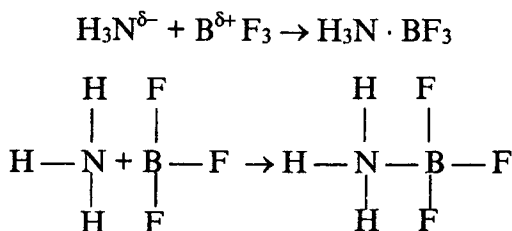
Misal olaraq, protonun ammiakla birləşməsi nəticəsində ammoniumun müsbət ionunun yaranmasına baxaq (şəkil 11.6):



Şəkil 11.6

Azot atomunun elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  kimidir.  $NH_3$  molekulunda kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində 2s elektronlar tam iştirak etmir (hibridləşmə baş vermir). Ona görə də azotun 2s elektronları sərbəst və ya bölünməz elektron cütü adlanır.  $NH_4^+$  ionu yaranarkən azot atomunun bölünməz elektron cütü proton tərəfindən cəzblənir və nəticədə kovalent rabitə yaranır.

Donor-akseptor rabitəsi iki molekul arasında da əmələ gələ bilər. Misal olaraq  $BF_3$  və  $NH_3$  molekulları arasında baş verən donor-akseptor rabitəsinə baxaq (şəkil 11.7):



Şəkil 11.7.

Burada  $\text{BF}_3$  molekulunda müsbət yükə malik olan B atomu boş orbitala malikdir və akseptor rolunu oynayır.  $\text{NH}_3$  molekulunda mənfi yükə malik olan azot atomu bölünməz elektron cütünə malikdir və donör rolunu oynayır. Göründüyü kimi, donör-akseptor rabitəsi, elə bil ki, kovalent və ion rabitələrin kombinasiyasıdır. Bu rabitənin dipol momenti digər kovalent rabitələrə nisbətən xeyli böyükdür. Buna görə də çox vaxt donör-akseptor rabitəsinin yaranması mexanizmini göstərmək məqsədilə ox işarəsindən istifadə edilir:  $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ .

Molekullar arası donör-akseptor rabitəsinin enerjisi 6-12 KC/mol ilə 200-250 KC/mol intervalında dəyişir. Göründüyü kimi, bu interval çox böyük olub Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirin enerjisindən atomlar arası adi kovalent rabitənin enerjisinə qədər olan bir oblastı əhatə edir.

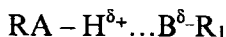
Molekullar arasında donör akseptor qarşılıqlı təsiri, bir çox hallarda, maddənin qaz halından maye və bərk əqrəqat hallarına keçməsinə təmin edir. Məsələn, qaz halında berillium diftor  $\text{BeF}_2$  xətti molekulardan ibarətdir. Berillium atomunun boş orbitalının və ftorun bölünməz elektron cütünün hesabına  $\text{BeF}_2$  molekulaları arasında donör-akseptor rabitəsi mümkündür. Belə imkan aşağı temperaturlarda reallaşır və  $\text{BeF}_2$  molekulaları birləşərək  $\text{Be}_n\text{F}_n$  polimer molekulunu əmələ gətirirlər. Bu polimer  $\text{BeF}_2$  kristalı adlanır və həmin kristalda hər bir Be atomu 4 dənə kovalent rabitədə iştirak edir.

Biz 2-ci dövr elementlərinin atomlarının bölünməz 2s-elektron cütünün iştirakı ilə yaranan donör-akseptor rabitəsinə nəzərdən keçirdik. Bu zaman rabitə qeyri-metal atomunun təqdim etdiyi elektron cütü və metal atomunun təqdim etdiyi boş orbitalın iştirakı ilə yaranır, yəni qeyri-metal atomu donör, metal atomu isə akseptor rolunu oynayır. Lakin ( $n-1$ ) d $snp$ -valent elektronları olan keçid qrupunun elementlərinin atomlarında bölünməz elektron cütü d-elektronlar ola bilər. Bu halda metal atomu donör, qeyri-metal atomu isə akseptor rolunu oynayır. Bu zaman baş verən kovalent rabitə tərs donör-akseptor rabitəsi və ya dativ rabitə adlanır. Göründüyü kimi, dativ rabitə keçid qrupu elementlərinin iştirak etdiyi birləşmələrdə özünü büruzə verir.

## § 11.6. Hidrogen rabitəsi

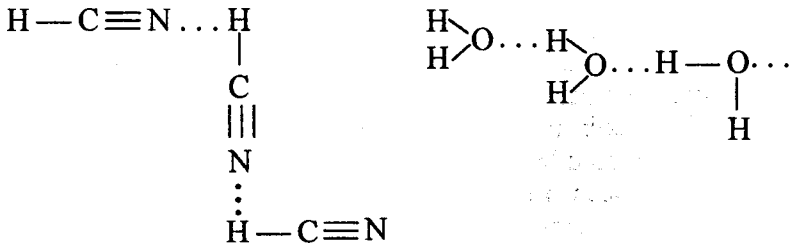
Çoxlu sayda təcrübi faktlar göstərir ki, hidrogen atomu heç olmasa bir bölünməz elektron cütünə malik olan iki müxtəlif elektromənfi atom arasında rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir. Belə rabitə hidrogen rabitəsi adlanır. Bu atomlar müxtəlif molekulaların və ya eyni molekulun tərkibinə daxil ola bilər. Buna uyğun olaraq, molekullar arası və ya molekul daxili hidrogen rabitəsi anlayışlarından istifadə edilir. Hidrogen rabitəsinə adətən nöqtələrlə göstərilir.

Molekullararası hidrogen rabitəsinə ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Burada hidrogen atomu *A* atomu ilə kovalent rabitədə olduğu üçün onun elektron buludu *A* atomuna doğru sürüşmüşdür. (*A* atomunun elektromənfililiyi böyükdür) və o, protonlaşmışdır. Bu protonlaşmış hidrogen ilə qonşu molekulun *B* atomunun bölünməz elektron cütü arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir nəticəsində hidrogen rabitəsi yaranır. Hidrogen rabitəsinin yaranmasının əsas səbəbi müsbət polyarlaşmış hidrogen atomunun çox kiçik ölçüyə malik olması və onunla kovalent rabitədə olmayan mənfə polyarlaşmış qonşu atomun elektron təbəqəsinə daxil ola bilməsidir. Məhz buna görə də hidrogen rabitəsi yaranarkən elektrostatik qarşılıqlı təsirlə yanaşı həm də donör-akseptor qarşılıqlı təsiri də mühüm rol oynayır.

Hidrogen rabitəsinə misal olaraq sinil turşusu molekulları və su molekulları arasındakı rabitəni göstərmək olar:



Şəkil 11.8.

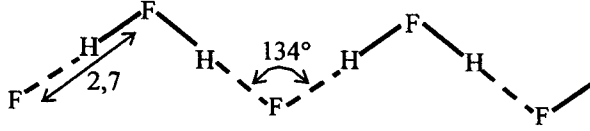
Qeyd edək ki, su molekulunda oksigen atomunun iki dənə bölünməz elektron cütü və iki dənə hidrogen atomu olduğuna görə hər bir su molekulu dörd dənə rabitə yarada bilər. Buzun kristallik quruluşu məhz bununla izah olunur.

Hidrogen rabitəsində hidrogen atomu heç də əlaqələndirdiyi atomlar (hətta bu atomlar eyni olsa belə) arasındakı məsafənin ortasında yerləşmir; o, kovalent rabitədə olduğu atoma daha yaxın yerləşir. Məsələn, suda O–H kovalent rabitəsinin uzunluğu 0,9 Å olduğu halda O...H hidrogen rabitəsinin uzunluğu 1,76 Å -dir. Buradan da aydın olur ki, hidrogen rabitəsinin enerjisi kovalent rabitəsinin enerjisindən çox kiçik olmalıdır. Məhz buna görədir ki, buz əriyərkən hidrogen rabitələrinin 15%-ə qədər, suyu 40°S qızdırdıqda isə bu rabitələrin 50%-ə qədər qırılır. Su buxarında isə hidrogen rabitələri, praktik olaraq, yoxdur.

Müəyyən edilmişdir ki, hidrogen rabitəsinin enerjisi kovalent rabitənin enerjisindən adətən bir tərtib (~10 dəfə) kiçik olduğu halda, Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirin enerjisindən böyükdür və 8-40 kJ/mol intervalında qiymət alır. Hidrogen rabitəsi elektromənfililiyi böyük olan atomlar daxil olan birləşmələr üçün daha xarakterikdir. Məsələn, flor (25-40 kJ/mol), oksigen (13-29 kJ/mol), azot (8-21 kJ/mol) atomları daxil olan birləşmələrdə hidrogen rabitəsi xlor və kükürd atomlarının birləşmələrindəkinə nisbətən daha möhkəm olur.

Hidrogen rabitəsi kristallaşma, həllolma, kristalhidratların yaranması, elektrolitik dissosiasiya proseslərində molekulların birləşməsində, üzvi birləşmələr, polimerlər və zülallar kimyasında mühüm rol oynayır.

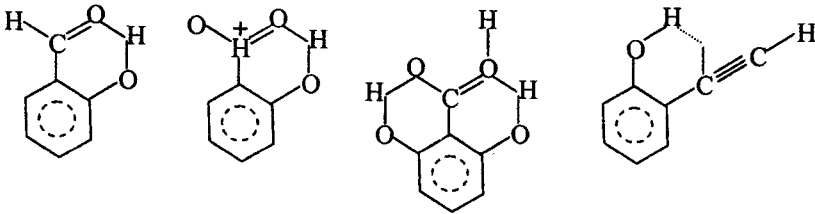
Məsələn, bərk, maye və hətta qaz halında hidrogen ftoridin (FH) molekulları hidrogen rabitəsi sayəsində ziqzaqvari zəncir şəklində birləşir:



Şəkil 11.9

Burada F –F məsafəsi 2,7 Å, HFH bucağı isə 134°-dir.

Yuxarıda baxılan misallar molekullar arası hidrogen rabitəsinə aiddir. Bir çox hallarda hidrogen rabitəsi eyni bir molekulun müxtəlif hissələrini birləşdirir, yəni molekul daxili hidrogen rabitəsi baş verir. Molekul daxili hidrogen rabitəsi əsasən üzvi maddələr üçün xarakterikdir. Əksər hallarda hidrogen müstəvi altıbucaqlı həlqəyə daxil olur; əgər belə tsiklin yaranması çətindirsə, onda molekul daxili hidrogen rabitəsi yaranmır. Molekul daxili hidrogen rabitəsinə aid misal olaraq aşağıdakı molekulları göstərmək olar. Burada O-etinilfenol molekulu xüsusi maraq kəsb edir. Belə ki, bu molekulda hidrogen rabitəsi üçqat rabitənin  $\pi$ -elektronları hesabına yaranır.



Şəkil 11.10

Hidrogen rabitəsi, demək olar ki, hər yerdə – üzvi kristallarda (onlarda C, H və O atomları var), zülallarda (C, H və N atomları var), polimerlərdə və canlı orqanizmlərdə təzahür edir. Fərz edilir ki, yaddaş da hidrogen rabitəli konfigurasiyalarda informasiyanın saxlanması ilə əlaqədardır. Hidrogen rabitəsinin belə ən çox yayılması isə onunla əlaqədardır ki, su molekulları hər yerdə rast gəlinir.

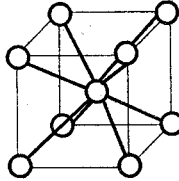
Qeyd edək ki, hidrogen rabitəsinin təbiəti hələ axıra qədər məlum deyildir. Aydındır ki, burada həm dipollar arasındakı qarşılıqlı təsir, həm polyarlaşma effektivə, həm də donor-akseptor qarşılıqlı təsiri rol oynayır. Hidrogen rabitəsinin kvant mexaniki öyrənilməsində çətinlik ondan ibarətdir ki, hesablamalardakı xəta rabitənin enerjisindən xeyli böyükdür. Bu baxımdan molekulyar orbitallar metodunun daha yaxşı nəticələr verəcəyi güman olunur.

## § 11.7. Metallik rabitə

Məlumdur ki, metallar kovalent və ion birləşmələrdən bir sıra xüsusiyyətləri ilə fərqlənirlər. Belə ki, 1) metallar yüksək elektrik və istilikkeçiriciliyinə malikdirlər; 2) adi şəraitdə, cəvə istisna olmaqla, bütün metallar kristal maddələrdir və özü də bu kristallarda hər bir atomun koordinasiya ədədi böyükdür. Bu fərqlər göstərir ki, metallarda özünəməxsus kimyəvi rabitə mövcuddur və məhz ona görə də metallik rabitə anlayışından istifadə edilir.

Metalların yuxarıda göstərilən birinci xüsusiyyətindən görünür ki, elektronların heç olmasa bir hissəsi baxılan metal parçasının bütün həcmi boyu sərbəst hərəkət edir. Digər tərəfdən metalların kristallıq quruluşundan görünür ki, metallarda atomlar bir-biri ilə lokallaşmış ikielektronlu rabitə ilə birləşməmişlər. Çünki atomun valent elektronlarının sayı kristalda bütün qonşu atomlarla belə rabitələr əmələ gətirmək üçün kifayət etməz.

Məsələn, litium həcmdə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsə malikdir və onun hər bir atomunun kristalda səkkiz yaxın qonşusu vardır (şəkil 11.11). Belə quruluşda ikielektronlu rabitələrin yaranması üçün litium atomu səkkiz elektron təqdim etməli idi. Bu isə mümkün deyildir, çünki litium atomunun yalnız bir dənə valent elektronu vardır.



Şəkil 11.11. Litium kristalında atomların yerləşməsi

Metallarda kimyəvi rabitənin təbiətini litium misalında aşağıdakı kimi izah etmək olar. Litium kristalında qonşu atomların orbitalları bir-birini örtür. Hər bir atom rabitəyə dörd valent orbitalı və cəmi bir elektron təqdim edir. Deməli, metalın kristalında elektronların sayı orbitalların sayından kiçikdir. Buna görə də elektronlar bir orbitaldan digərinə keçə bilər. Məhz bununla da elektronlar metal kristalında bütün atomlar arasında kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edirlər. Bununla yanaşı, metal atomları üçün ionlaşma potensialı kiçik olduğundan, valent elektronları atomdan asanlıqla qopur və bütün kristal boyunca hərəkət edirlər. Elektronların kristal boyunca hərəkət edə bilməsi həm də metalların elektrik keçiriciliyini təmin edir.

Beləliklə, kovalent və ion birləşmələrindən fərqli olaraq, metallarda az sayda elektronlar, bütün həcm boyu hərəkət edərək, çoxlu sayda atom nüvələri arasında rabitə yaradır. Başqa sözlə, metallarda lokallaşmamış kimyəvi rabitə mövcuddur. Məhz buna görə də bəzən metallara sıx yerləşmiş və bir-biri ilə elektron qazı ilə rabitələnən müsbət yüklü ionlardan ibarət kristal kimi baxırlar.

Qeyd edək ki, metallik rabitə özünü həm də növbələşən birqat və ikiqat rabitələri olan bəzi molekullarda da göstərir. Məsələn, polimer zəncirlərində atomların  $\pi$ -elektronları bir-birini örtərək rabitə əmələ gətirir və bu rabitələr

lokallaşmamışlar, yeni həmin rabitələri əmələ gətirən elektronlar, metallarda olduğu kimi, bütün zəncir boyu yerlərini dəyişirlər. Belə mənzərə eyni ilə benzol həlqəsində də müşahidə olunur.

Metallik rabitə qeyri-lokalıq xassəsinə malik olduğu üçün onu molekulyar orbitallar nəzəriyyəsinə görə təsvir etmək daha məqsədəuyğundur.

### § 11.8. Van-Der-Vaals qarşılıqlı təsiri

Molekullar arasında donor-akseptor qarşılıqlı təsirdən başqa elektrostatik qarşılıqlı təsir də baş verir. Bu qarşılıqlı təsir hər iki molekulun polyarlaşması, yəni dipol momentinə malik olması nəticəsində yaranır. Belə qarşılıqlı təsir qüvvələri qazlar və mayələr üçün məlum olan Van-der-Vaals tənliyinə də daxil olduğdan çox vaxt həmin qüvvələr Van-der-Vaals qüvvələri adlanır.

Ümumiyyətlə isə, atomların elektron verməsi olmadan molekullar arasında baş verən qarşılıqlı təsir Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri adlandırılır.

Molekullar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirin oriyentasiya, induksiya və dispersiya qarşılıqlı təsiri kimi növləri vardır. Bunlardan ən universal olanı, yəni bütün hallarda təzahür edəni dispersiya qarşılıqlı təsirdir. Molekullar arasında bu qarşılıqlı təsir onlarda yaranan ani dipol momentlərinin bir-birini cəzb etməsi nəticəsində baş verir. Belə ki, molekullar bir-birinə yaxınlaşarkən mikrodipolların oriyentasiyası artıq bir-birindən asılı olur və onların müxtəlif molekullarda yaranması və yox olması eyni ahəngdə baş verir. Müxtəlif molekullarda mikrodipolların sinxron yaranması və yox olması onların cəzb olunması ilə müşahidə olunur. Mikrodipolların yaranması və yox olması sinxron olmazsa molekullar arasında itələmə baş verir.

Yuxarıda deyilənləri bir-birinə yaxın yerləşən iki molekulda elektronların fəzaca uzlaşmış hərəkətinin nəticəsi kimi izah etmək olar. Əvvəla, molekullar bir-birindən elə məsafədə yerləşməlidir ki, elektronların qarşılıqlı təsiri onların hərəkətində uzlaşma yarada bilsin. Bu halda molekullardan birində elektron nüvədən, məsələn, sol tərəfə uzlaşdığı anda bu molekulun sağ tərəfi «ani» müsbət yükə malik olur. Baxılan molekuldan sağ tərəfdə yerləşmiş digər molekulda da elektron sol tərəfdə yerləşdiyindən «ani» dipollar arasında cazibə qüvvəsi yaranır. Dispersiya qüvvələri hesabına alçaq temperaturlarda dayanıqsız molekullar yarana bilər. Belə ki, çox aşağı temperaturlarda  $Ne_2$ ,  $Ar_2$ ,  $Xe_2$ ,  $XeN$ ,  $Ca_2$ ,  $Hg_2$  və s. molekullarının mövcud olduğu məlumdur. Belə molekulların mövcud olması üçün onların istilik hərəkətinin enerjisi Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirin enerjisindən kiçik olmalıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, dispersiya qarşılıqlı təsirinə enerjisi molekulların  $J_1$  və  $J_2$  ionlaşma potensiallarından  $\alpha_1$  və  $\alpha_2$  polyarlığından asılıdır:

$$E_{dis.} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (11.37)$$

Burada  $r$ -molekullar arasındakı məsafədir.

Oriyentasiya qarşılıqlı təsiri polyar molekullar arasında baş verir. Bu qarşılıqlı təsir çox zaman dipol-dipol qarşılıqlı təsiri də adlanır. Belə ki, əgər mo-



lekullar sabit dipol momentinə malikdirlərsə, onlar bir-birinə yaxınlaşarkən, xaostik istilik hərəkəti nəticəsində elə tərzdə yenəliirlər ki, onlar arasında qarşılıqlı təsirin enerjisi minimum olsun. Bunun üçün elektrik dipollarının müxtəlif yüklü ucları bir-birinə qarşı yerləşir. Molekullar arasında oriyentasiya (dipol-dipol) qarşılıqlı təsirin enerjisi

$$E_{\text{oriyent.}} = -2 \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \quad (11.38)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada  $r$ -dipollar arasındakı məsafə,  $\mu_1$  və  $\mu_2$  isə dipol momentləridir.

Molekullar arasında induksiya qarşılıqlı təsiri onların induksiyalaşmış dipolları hesabına baş verir. Fərz edək ki, biri polyar, digəri isə qeyri-polyar olan iki molekul bir-birinə yaxınlaşır. Bu zaman polyar molekulun təsiri nəticəsində qeyri-polyar molekulun elektron buludu deformasiyaya uğrayır və onda dipol yaranır (induksiyalanır). Nəticədə qeyri-polyar molekulda induksiyalanmış dipol polyar molekulun sabit dipolu tərəfindən cəzb olunur və həm də induksiyalanmış dipol öz növbəsində polyar molekulun dipolunun elektrik momentini gücləndirir. Aydındır ki, molekulun dipol momenti və polyarlaşması böyük olduqca induksiya qarşılıqlı təsirinə

$$E_{\text{ind.}} = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2) \quad (11.39)$$

enerjisi də böyük olacaqdır.

İtləmə və cazibə potensiallarını toplayaraq, molekulların arasında qarşılıqlı təsir enerjisinin məsafədən asılılığını müəyyən etmək olar. Əksər hallarda çox da böyük olmayan sferik molekullar üçün Lennard-Cons ifadəsindən istifadə edilir:

$$E = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11.40)$$

Burada  $\sigma$ -molekulların Van-der-Vaals radiuslarının cəmi,  $\varepsilon$ -enerji əyrisinin minimum nöqtəsində potensial enerjinin qiymətidir.

Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələrindən hər birinin payı qarşılıqlı təsirdə olan molekulların əsasən iki xassəsindən— polyarlığından və polyarizəlməsindən (deformasiyalanmasından) asılıdır. Polyarlıq çox olduqca oriyentasiya qüvvələrinin, polyarizəlmə çox olduqca isə dispersiya qüvvələrinin rolu böyük olur. İnduksiya qüvvələri hər iki amildən asılıdır və ikinci dərəcəli rol oynayır.

Molekullar arası elektrostatik qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi qazların, mayələrin və bərk maddələrin xassələrinin və quruluşunun öyrənilməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Van-der-Vaals qüvvələri molekulların bir-birini cəzb etməsini, qazların mayeyə, mayələrin isə bərk hala keçməsini təmin edir. Məsələn, qaz halında olan xloru soyutduqda dispersiya qüvvələrinin təsiri nəticəsində  $\text{Cl}_2$  molekulları birləşərək kristal əmələ gətirirlər.

Kovalent rabitə ilə müqayisədə Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirinə enerjisi çox kiçikdir. Belə ki, məsələn,  $\text{Cl}_2$  molekulunun atomlara dissosiasiya etməsi üçün tələb olunan enerji 243 KC/mol olduğu halda,  $\text{Cl}_2$  kristalının sublimasiya enerjisi 25 KC/moldur.

## § 11.9. Kompleks birləşmələr

Məlumdur ki, yalnız atomlar arasında deyil, həm də molekullar arasında cazibə qüvvələri təsir edir. Doğrudan da, bir çox hallarda, molekullar birləşərək daha mürəkkəb molekullar əmələ gətirir. Bundan başqa, uyğun şərait olduqda, qazlar mayeyə və bərk aqreqat hallarına keçirlər. İstənilən maddə digər maddədə müəyyən dərəcədə həll olunur ki, bu da yenə molekullar arasında qarşılıqlı təsirin olmasını sübut edir. Bütün bu hallarda qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin qarşılıqlı sürətdə koordinasiyası müşahidə olunur ki, buna da adətən kompleks əmələ gəlməsi deyilir. Kompleks əmələ gəlməsi, məsələn, molekulların ionlarla, əks işarəli yüklənmiş ionların bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verir. Məsələn, duzların suda həll olması zamanı əmələ gələn ionlar hidratlaşmış olur, yəni həlledicinin (suyun) molekulları onların ətrafında yerləşir. Molekulların qarşılıqlı koordinasiyası maddənin qaz halından maye və bərk hala keçməsi zamanı da müşahidə olunur.

Kompleks əmələgəlmənin səbəbi ionlar arasında, ionlarla molekullar arasında və molekullar arasında baş verən həm elektrostatik və həm də donor-akseptor qarşılıqlı təsiri ola bilər.

Kompleks birləşmələrdə adətən daxili və xarici sferaları fərqləndirirlər. Daxili sfera çox zaman koordinasiya sferası da adlanır. Məsələn,  $K_2[BeF_4]$ ,  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  kompleks birləşmələrində  $[BeF_4]^{2-}$  və  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  atom qruplaşmaları (kompleksləri) daxili sferanı,  $K^+$  və  $Cl^-$  ionları isə xarici sferanı təşkil edir. Daxili sferanın mərkəzi atomu (ionu) kompleks əmələ gətirən, onun ətrafında yerləşən molekullar (ionlar) isə liqandlar adlanır. Kompleks birləşmələrin kimyəvi tərkibini yazdıqda daxili sferanı (kompleksi) kvadrat mötərizə içərisində yazırlar.

Daxili sfera kompleks birləşmələrin məhlullarında da saxlanır. Məsələn,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_2[HgI_4]$ ,  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ,  $K_2[Zn(OH)_4]$ ,  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  kompleks birləşmələri məhlullarda dissosiasiya etdikdə  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[HgI_4]^{2-}$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  kompleks ionları yaranır.

Kompleks birləşmələr və onların xarakterik xüsusiyyətləri o qədər çox və həm də müxtəlifdir ki, «kompleks birləşmə» anlayışının ümumi qəbul olunmuş müəyyən tərifini vermək mümkün deyildir. Lakin əksər hallarda, kimya laboratoriyalarında bərk və məhlul halında olan birləşmələrlə iş aparıldığını nəzərə alaraq kompleks birləşmələrə aşağıdakı tərif vermək olar: müəyyən birləşmənin kristalının düyünlərində yerləşən komplekslər məhlulda müstəqil mövcud ola bilirsə, belə birləşmə kompleks birləşmə adlanır. Bir daha qeyd edək ki, bu tərif heç də problemin mahiyyətini tam əhatə etmir.

Elektrik yükünün xarakterinə görə kompleks birləşmələr kation, anion və neytral komplekslərə bölünür. Kompleksin yükü dedikdə, bu kompleks əmələ gətirən hissəciklərin yüklərinin cəbri cəmi başa düşülür.

Müsbət yüklü ionun ətrafında neytral molekulların ( $H_2O$ ,  $NH_3$  və s.) yerləşməsi nəticəsində yaranan kompleks kation kompleks adlanır. Kompleks birləşmələrin nomenklaturasında (adında)  $H_2O$  və  $NH_3$  molekulları, uyğun olaraq, akvi- və ammin- adlanır. Yeri gəlmişkən, qeyd edək ki, kompleks

birləşmələrin adlandırılması adi duzların adlandırılmasına oxşardır (NaCl-natrium xlorid,  $K_2SO_4$ -kalium sulfat və s.). Lakin kompleks birləşmələri adlandıranda liqandlar və mərkəzi ionun (kompleks əmələ gətirənin) oksidləşmə dərəcəsi də göstərilir. Məsələn,  $[Al(OH_2)_6]Cl_3$  kation kompleksi heksaakvaalüminium üç xlorid və ya heksaakvaalüminium xlorid (III) kimi,  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  kation kompleksi isə tetraamminsink dixlorid və ya tetraamminsink xlorid (II) kimi adlanır.

Amminkomplekslər daxil olan birləşmələr ammiakatlar, akvakomplekslər daxil olan birləşmələr isə hidratlar adlanır.

Anion komplekslərdə mərkəzi atom (kompleks əmələ gətirən) müsbət oksidləşmə dərəcəsinə malik olur (müsbət ion), liqandlar isə mənfi oksidləşmə dərəcəsinə malik atomlardır (mənfi ionlar). Anion kompleksin mənfi yükə malik olmasını mərkəzi atomun latınca adına – at sonluğunu əlavə etməklə göstərilir. Məsələn,  $K_2[BeF_4]$ -kalium tetraftorberilliant (II),  $K[Al(OH)_4]$ -kalium tetraqidroksoalüminat (III),  $Na_2SO_4$ -natrium tetraoksosulfat (VI),  $K_2[Be(SO_4)_2]$ -kalium disulfatoberilliat (II).

Neytral komplekslər atomun ətrafında molekullar yerləşdikdə, həm də kompleks əmələ gətirən müsbət ionun ətrafında mənfi ionlar və molekullar yerləşdikdə yaranır. Məsələn,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ - platin dixlordiammin (II),  $[Ni(CO)_4]$ - nikel tetrakarbonil,  $[Cr(C_6H_6)_2]$ - xromdibenzol.

Göründüyü kimi, neytral komplekslərdə xarici sfera yoxdur. Qeyd edək ki, Mendeleyev cədvəlində istənilən atom kompleks əmələ gətirən rolunu oynaya bilər. Öz kimyəvi təbiətinə uyğun olaraq qeyri-metal atomları adətən anion komplekslər yaradır ki, burada da liqand rolunu elektromənfililiyi böyük olan atomlar oynayır. Məsələn,  $K[PF_6]$ ,  $K_3[PO_4]$ ,  $K_3[PS_4]$ . Tipik metalların (qələvi və qələvi-torpaq) atomlarına gəldikdə isə, onların qeyri-üzvi liqandlarla kompleks birləşmə əmələ gətirmək qabiliyyəti zəifdir. Mövcud olan az miqdarda komplekslər iki kation komplekslərdir; Məsələn,  $[Sr(OH_2)_6]Cl_2$ ,  $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$ . Tipik metallar və qeyri-metallar arasında aralıq mövqə tutan elementlərin (bunlara amfoter elementlər də deyilir) atomları isə həm kation, həm də anion komplekslər əmələ gətirir; məsələn, yuxarıda göstərdiyimiz  $[Al(OH_2)_6]Cl_3$  və  $K[Al(OH)_4]$  kompleksləri buna misal ola bilər.

Ümumiyyətlə isə kompleks əmələ gətirmə keçid elementlərin ionları üçün, xüsusi halda,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  ionları və VIII qrup elementlərinin ionları üçün xarakterikdir.

Kompleks birləşmələrdə liqandlar adətən, halogenlərin ionları,  $CN^-$ ,  $NCs^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  ionları və  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_4$  (hidrazin),  $C_2H_5$  (piridin),  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  (etilendiamin) neytral molekulları olur.

Bəzi kompleks əmələ gətirənlər üçün koordinasiya ədədi sabit, əksər hallarda isə, liqandların təbiətindən və komplekslərindən əmələ gəlməsi şəraitindən asılı olaraq, dəyişkəndir. Məsələn,  $Cr^{3+}$  və  $Pt^{4+}$  üçün bütün kompleks birləşmələrdə koordinasiya ədədi 6,  $Ni^{2+}$  üçün isə 4 və ya 6 olur. Ümumiyyətlə, kompleks birləşmələrdə koordinasiya ədədi, adətən 6 və 4 olur;

koordinasiya ədədinin 8-dən böyük olduğu çox az miqdar kompleks birləşmə vardır.

Bəzi liqandların molekullarında bir neçə qrup olur və həmin molekullar bu qruplar vasitəsilə kompleks əmələ gətirənə (mərkəzi atoma) birləşə bilər. Məsələn,  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  molekulunda  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  və s. ionları ilə asanca birləşə bilən iki dəfə  $\text{NH}_2$  qrupu vardır. Belə liqandların hər bir kompleks birləşmədə  $\text{NH}_3$  və  $\text{H}_2\text{O}$  kimi iki dəfə adi liqandın yerini tuta bilər, başqa sözlə,  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  molekulunun koordinasiya tutumu (dentantlığı) ikiyə bərabərdir, yəni o, bidentant liqandır (dentant – latınca dentalus – «dişləri olan» sözündən götürülmüşdür). Koordinasiya tutumu üç, dörd və s. olan, yəni polidentant liqandlar mövcuddur. Polidentant liqandları olan kompleks birləşmələrə xelat kompleks birləşmələri deyilir.

Kompleks birləşmələr təbiətdə geniş yayılmışdır. Belə ki, kompleks birləşmələr içərisində turşular, əsaslar və duzlar vardır. Elə kompleks birləşmələr də vardır ki, onlar ionlara parçalanmır, yəni elektrolit deyillər. Məsələn,  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  – turşu,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  – əsas,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  – duz,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  – qeyri-elektrolitdir.

Kompleks birləşmələr bioloji proseslərdə mühüm rol oynayır. Misal olaraq, xelat kompleks birləşmələr olan qan hemoqlobinini (kompleks əmələ gətirən  $\text{Fe}^{2+}$ ) və yaşıl bitkilərin xlorofilini (kompleks əmələ gətirən  $\text{Mg}^{2+}$ ) göstərmək olar ki, bunlarsız canlı aləmi təsəvvür etmək qeyri-mümkündür.

Kompleks birləşmələrin bir çox müxtəlif praktik tətbiqləri də vardır. Məsələn, cod suyun yumşaldılmasında və böyrəklərdə daşların əridilməsində xelat komplekslərin əmələ gəlməsində istifadə olunur.

Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini izah etmək üçün ilk dəfə 1916-1922-ci illərdə Kossel və Maqnus (Almaniya) təşəbbüs göstərmişlər. Onlar belə hesab edirdilər ki, kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi elektrostatik qarşılıqlı təsir nəticəsində baş verir. Belə ki, kompleks əmələ gətirən ion əks işarəli ionları və polyar molekulları özünə cəzb edir. Digər tərəfdən kompleks əmələ gətirən ionu əhatə edən hissəciklər (liqandlar) bir-birini itələyir. Komplekslərdəki qarşılıqlı təsiri Kulon qanuna əsasən baş verən sırf elektrostatik qarşılıqlı təsir hesab edərək, liqandların kompleks əmələ gətirən ion ilə rabitə enerjisini hesablamaq olar. Kossel və Maqnusun belə hesablamalarında kompleks əmələ gətirən və liqandlar deformasiya olunmayan yüklü kürəciklər hesab edilirdi. Lakin bu, çox kobud yaxınlaşma idi. Ona görə də elektrostatik qarşılıqlı təsire əsaslanan təsəvvürlər kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi səbəblərini prinsipə göstərdisə də, rabitənin enerjisini nəzəri olaraq qiymətləndirməyə imkan verdisə də, bu birləşmələrin bir çox xüsusiyyətlərini (fəza quruluşunu, maqnit xassələrini və s.) izah edə bilmədi. Ona görə də müasir dövrdə kompleks birləşmələr nəzəriyyəsində elektrostatik qarşılıqlı təsirlə yanaşı hissəciklərin kvantmexaniki qarşılıqlı təsiri də nəzərə alınır. Məsələn, kristallik sahə nəzəriyyəsi sırf elektrostatik modelə əsaslansa da, Kossel və Maqnus nəzəriyyəsindən fərqli olaraq liqandların təsiri nəticəsində, kompleks əmələ gətirən ionun elektron təbəqələrində baş verən dəyişiklikləri nəzərə alır.

Aydındır ki, kompleksdə rəbitənin kovalent xarakteri üstün olduqda ion modelinə əsaslanmış kristallik sahə nəzəriyyəsində müəyyən dəyişiklik etmək lazımdır. Belə ki, rəbitənin kovalent xarakterini nəzərə almaq üçün kristallik sahə nəzəriyyəsinin metodları ilə aparılan hesablamalara müəyyən düzəlişlər daxil edilir. Bu halda metod liqandların sahəsi nəzəriyyəsi adlanır.

Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini və xassələrini izah etmək üçün hal-hazırda tətbiq olunan metodlardan biri də valent rəbitələri metodudur. Bu metoda görə liqandlar və kompleks əmələ gətirən arasında, liqandların təqdim etdiyi elektron cütleri hesabına, donör-akseptor rəbitəsi yaranır. Valent rəbitələri metodu çoxlu sayda kompleks birləşmələrin quruluşunu və xassələrini izah etməyə imkan verir.

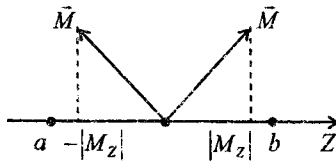
## XII FƏSİL. Molekullarda elektronların halları

### § 12.1. İkiatomlu molekullarda elektronların halları

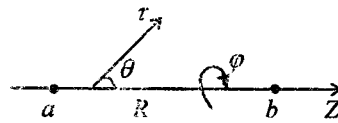
İkiatomlu molekullarda nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahə, yeni elektronların hərəkət etdiyi xarici sahə nüvələrdən keçən oxa nəzərən (adətən bu, z oxu adlanır) aksial simmetriyaya malikdir. Klassik fizikadan isə məlumdur ki, müəyyən oxa nəzərən aksial simmetriyaya malik olan xarici sahədə hərəkət edən hissəciyin impuls momentinin həmin ox üzrə proyeksiyası saxlanılır. Bu müddəə kvant mexanikasında da doğrudur. Ona görə də ikiatomlu molekulların hər bir molekulyar orbitalını bu molekulyar orbitalda yerləşən elektronun impuls momentinin rabitə xətti üzrə  $m_z$  proyeksiyasının  $\lambda = |m_z|$  mütləq qiyməti ilə xarakterizə etmək qəbul olunmuşdur.  $m_z$  və deməli,  $\lambda$  diskret qiymətlər alır. Qeyd edək ki,  $\lambda=0$  halından başqa, molekulyar orbitallar ikiqat cırlaşmış hallara uyğun gəlir. Belə ki, ikiatomlu molekulda elektronun enerjisi  $\lambda = |m_z|$  kvant ədədindən asılı olduğu üçün, enerjinin eyni bir qiymətində  $m_z$  həm müsbət, həm də mənfi ola bilər (şəkil 12.1). İkiatomlu molekulların molekulyar orbitallarını

$$\psi(r, \theta, \varphi) = F(r, \theta) e^{\pm i\lambda\varphi} \quad (12.1)$$

kimi yazmaq olar (şəkil 12.2). Burada  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$  müsbət tam qiymətlər alır.



Şəkil 12.1



Şəkil 12.2

İkiatomlu molekulların molekulyar orbitalları,  $\lambda$  kvant ədədinin aldığı qiymətdən asılı olaraq, yunan əlifbasının kiçik hərfləri ilə aşağıdakı kimi işarə edilir:

$$\begin{aligned} \lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \\ \sigma \pi \delta \varphi \dots \end{aligned} \quad (12.2)$$

(12.2) işarələmə qaydası həm eyni, həm də müxtəlif atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları üçün tətbiq edilir. Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların simmetriyası (simmetriya mərkəzinə nəzərən inversiya) müxtəlif atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların simmetriyasından yüksəkdir. Ona görə də eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının işarələnməsində simmetriya mərkəzinə nəzərən inversiya əməliyyatı zamanı onların özlərini necə aparması da nəzərə alınmalıdır. Belə ki, həmin əməliyyat zamanı MO öz işarəsini dəyişmərsə, bunu g indeksi ilə, işarəsini dəyişirsə u indeksi ilə göstərilir. Məsələn,  $\sigma_g$ ,  $\sigma_u$ ,  $\pi_g$ ,  $\pi_u$  və

s. Burada  $g$  almanca gerade – cüt,  $u$  isə ungerade – tək sözlərinin baş hərfəlidir. Bundan başqa, enerjinin artmasına uyğun surətdə molekulyar orbitallar atomlarda baş kvant ədədinə oxşar olan kvant ədədi ilə nömrələnir. Məsələn,  $1s_a + 1s_b$  molekulyar orbitalı  $1\sigma_g$ ,  $(1s_a - 1s_b) - 1\sigma_u$ ,  $(2s_a + 2s_b) - 2\sigma_g$ ,  $(2p_{z_a} + 2p_{z_b}) - 3\sigma_g$  və s. kimi işarə edilir. İnversiya mərkəzi olmayan ikiatomlu molekulların (müxtəlif atomlar) molekulyar orbitalların isə, sadəcə olaraq,  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$  və s. kimi işarə edilir. İkiatomlu molekulların molekulyar orbitallarını işarə etmək üçün, bir çox hallarda, molekulyar orbitalın işarəsində onun hansı atom orbitallarından təşkil olunduğunu göstərirlər:  $\sigma_g 1s$ ,  $\sigma_u 1s$ ,  $\sigma_g 2s$ ,  $\sigma_u 2s$ ,  $\sigma_g 2p_z$  və s. Belə işarələmə daha ciddidir.

12.1 cədvəlində ikiatomlu molekulların  $1s$ ,  $2s$  və  $2p$ -atom orbitallarından düzəldilmiş molekulyar orbitallarının işarələnməsi qaydası göstərilmişdir. \* işarəsi ilə rəbitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitallar göstərilmişdir.

Cədvəl 12.1

**İkiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının işarələnməsi**

Atom orbitallarının kombinasiyası	Eyni atomlardan olan ikiatomlu molekullar	Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekullar
$1s_a + 1s_b$	$1\sigma_g \sigma_g 1s$	$\sigma 1s$
$1s_a - 1s_b$	$1\sigma_u \sigma_u 1s$	$\sigma^* 1s$
$2s_a + 2s_b$	$2\sigma_g \sigma_g 2s$	$\sigma 2s$
$2s_a - 2s_b$	$2\sigma_u \sigma_u 2s$	$\sigma^* 2s$
$2p_{z_a} + 2p_{z_b}$	$3\sigma_g \sigma_g 2p_z$	$\sigma 2p_z$
$2p_{z_a} - 2p_{z_b}$	$3\sigma_u \sigma_u 2p_z$	$\sigma^* 2p_z$
$2p_{x_a} + 2p_{x_b}$	$1\pi_u \pi_u 2p_x$	$\pi 2p_x$
$2p_{y_a} + 2p_{y_b}$	$\pi_u 2p_y$	$\pi 2p_y$
$2p_{x_a} - 2p_{x_b}$	$1\pi_g \pi_g 2p_x$	$\pi^* 2p_x$
$2p_{y_a} - 2p_{y_b}$	$\pi_g 2p_y$	$\pi^* 2p_y$

**§ 12.2. Eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların elektron konfigurasiyası**

Molekulyar orbitalın enerjisi iki əsas amildən – onun hansı atom orbitallarından təşkil olunmasından və bu atom orbitallarının bir-birini örtməsindən asılıdır. Məsələn,  $\sigma 1s$  və  $\sigma^* 1s$  molekulyar orbitalları  $\sigma 2s$  orbitalına nisbətən çox aşağı enerjiyə malikdir: çünki  $1s$  atom orbitalının enerjisi  $2s$  orbitalın enerjisindən xeyli azdır. Bunun kimi də  $\sigma 2s$  molekulyar orbitalın enerjisi  $\sigma 2p_z$  orbitalın enerjisindən aşağıdır. Belə ki, hidrogen atomu istisna olmaqla,  $2s$  atom orbitalının enerjisi  $2p$ - orbitalının enerjisindən xeyli aşağıdır. Bundan

başqa, nüvələr arasındakı məsafənin müəyyən qiymətlərində atomların iki dənə  $2s$ - və ya  $2p_z$ - orbitalları,  $2p_x$ - və  $2p_y$ - orbitallara nisbətən bir-birini daha çox örtür. Buradan görünür ki, rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən  $\pi$ -orbitalların enerjilərinin fərqi rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən  $\sigma$  orbitalların enerjiləri fərqindən kiçik olmalıdır. Bu deyilənlərə əsaslanaraq ikiatomlu molekullarda molekulyar orbitallar, enerjinin artmasına uyğun olaraq, aşağıdakı ardıcılıqla yerləşməlidir:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \pi^* 2p_z \quad (12.3)$$

**Cədvəl 12.2**

**Eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların əsas halları**

Molekul	Elektron konfigurasiyası	Rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı	Əsas hal	Dissosiasiya en: $D_e$ (eV)	Rabitənin uzunluğu, $A^\circ$
$H_2^+$	$(\sigma 1s)^1$	1	$2 \sum_g^+$	2,65	1,06
$H_2$	$(\sigma 1s)^2$	2	$1 \sum_g^+$	4,48	0,74
$He_2^+$	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$	1	$2 \sum_u^+$	2,36	1,08
$He_2$	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$	0	$1 \sum_g^+$	—	—
$Li_2$	$[He_2](\sigma 2s)^2$	2	$1 \sum_g^+$	1,1	2,67
$Be_2$	$[He](\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$	0	$1 \sum_g^+$	—	—
$B_2$	$[Be_2](\pi 2p_x)(\pi 2p_y)$	2	$3 \sum_g^-$	$30 \pm 0,5$	1,59
$C_2$	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2$	4	$1 \sum_g^+$	6,2	1,24
$N_2^+$	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^1$	5	$2 \sum_g^+$	8,73	1,12
$N_2$	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^2$	6	$1 \sum_g^+$	9,76	1,09
$O_2^+$	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1$	5	$2 \Pi_g$	6,48	1,12
$O_2$	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1(\pi^* 2p_y)^1$	4	$3 \sum_g^-$	5,08	1,21
$F_2$	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^2(\pi^* 2p_y)^2$	2	$1 \sum_g^+$	$1,6 \pm 0,35$	1,44
$Ne_2$	$[F_2](\sigma^* 2p_z)^2$	0	$1 \sum_g^+$	—	—



Molekulyar orbitalları qurarkən atomların yalnız valent orbitallarını, yəni xarici elektron layının orbitallarını nəzərə almaqla kifayətlənirlər. Çünki kimyəvi rəbitənin yaranmasında atomların məhz valent elektronları əsas rol oynayır. *d*-təbəqəsi dolmaqda davam edən atomlar üçün xarici laydan əvvəlki elektron layının *d*-orbitallarını da valent orbital kimi götürmək lazımdır. Beləliklə, ikinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekulların molekulyar orbitallarını qurarkən atomların *1s* orbitalları nəzərə alınmır və (12.3) ardıcılığı  $\sigma 2s$ -orbitalından başlanır. Baxılan ikiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasını tapmaq üçün rəbitədə iştirak edən elektronları, qurma prinsipinə əsasən, (12.3) ardıcılığı üzrə, yəni enerjinin artmasına uyğun olaraq, Pauli prinsipinə və Hund qaydasına əməl etməklə, molekulyar orbitallarda yerləşdirmək lazımdır. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki,  $\sigma 2p$  və  $\pi 2p$  orbitallarının enerjisi bir-birinə çox yaxın olduğundan bəzi molekullarda ( $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ )  $\pi 2p$  molekulyar orbital  $\sigma 2p$  orbitalından aşağıda yerləşir və bu hala (12.3) ardıcılığı aşağıdakı şəkildə olur:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi 2p_z < \sigma^* 2p_x = \sigma^* 2p_y < \sigma^* 2p_z \quad (12.4)$$

Qeyd edək ki, (12.4) ardıcılığı  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  molekulları, (12.3) isə  $O_2$  və  $F_2$  molekulları üçün istifadə edilməlidir.

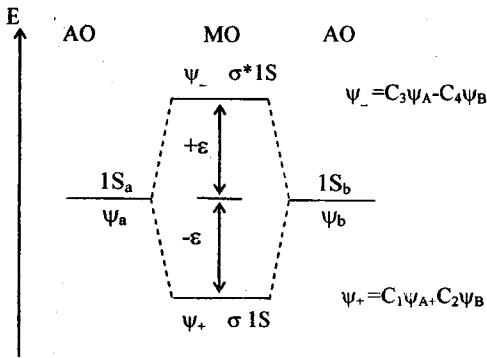
Buna səbəb elementin sıra nömrəsi artdıqca  $2s$ - və  $2p$ -elektronlarının enerjilərinin dəyişməsindəki qanunauyğunluqdur. B, C, N atomlarında  $2s$  və  $2p$ -elektronların enerjiləri bir-birinə çox yaxındır. Ona görə də bu atomlardan ibarət olan molekulun  $\sigma 2p_z$  orbitalının dəqiq ifadəsinə əslində  $2s$ -atom orbitalı da daxil olacaqdır.  $2s$ -orbitalın iştirakı  $\sigma 2p_z$ -molekulyar orbitalın enerjisini xeyli artırır. Çünki  $2s$ -orbitalın  $\sigma 2p_z$  orbitalına keçməsi enerji sərf olunmasını tələb edir. Bunun da nəticəsində  $\sigma 2p_z$  orbitalın enerjisi  $\pi 2p_x$ - və  $\pi 2p_y$ -orbitaların enerjisindən yüksək olur.

12.2 cədvəlində eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların yuxarıda göstərdiyimiz qayda ilə qurulmuş elektron konfigurasiyaları verilmişdir.

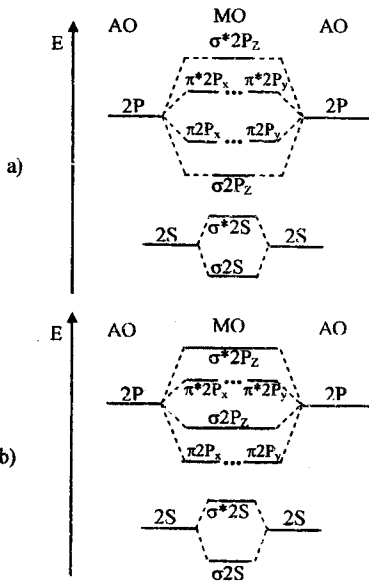
### § 12.3. İkiatomlu molekullar üçün enerji diaqramı

Atom orbitallarından molekulyar orbitalların qurulmasını adətən enerji diaqramı vasitəsilə göstərilir (şəkil 12.3). Bu diaqramda şaquli istiqamətdə orbitalların enerjiləri, solda və sağda atom orbitallarına uyğun enerji səviyyələri, ortada isə molekulyar orbitallara uyğun enerji səviyyələri göstərilir.

Rəbitə əmələ gətirən molekulyar orbitala uyğun elektron buludunun sıxlığı nüvələr arası oblastda çox olduğundan belə orbital, enerji cəhətdən, atom orbitallarına nisbətən əlverişlidir. Rəbitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitala uyğun elektron buludu, əsasən, nüvələr arası oblastdan kənarda böyük sıxlığa malik olduğu üçün belə orbital, ilkin atom orbitallarına nisbətən enerji baxımından az əlverişlidir. Ona görə də rəbitə əmələ gətirən molekulyar orbitala uyğun enerji səviyyəsi diaqramda ilkin atom orbitallarına uyğun enerji



Şəkil 12.3. 1s atom orbitallarının və ikiatomlu molekulun molekulyar orbitallarının enerji diaqramı



Şəkil 12.4. İkinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekulun enerji diaqramları: a) 2s- və 2p- atom orbitallarının enerjiləri kəskin fərqlənən hal, yəni (12.3) ardıcılığına uyğun olan hal; b) 2s- və 2p- orbitallarının enerjiləri az fərqlənən hal, yəni (12.4) ardıcılığına uyğun olan hal.

səviyyəsindən aşağıda, rabitə əmələ etirməyən molekulyar orbitala uyğun enerji səviyyəsi isə yuxarıda yerləşir.

İkinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekulun üçün (12.3) və (12.4) ardıcılığına uyğun enerji diaqramları 12.4 şəklində göstərilmişdir.

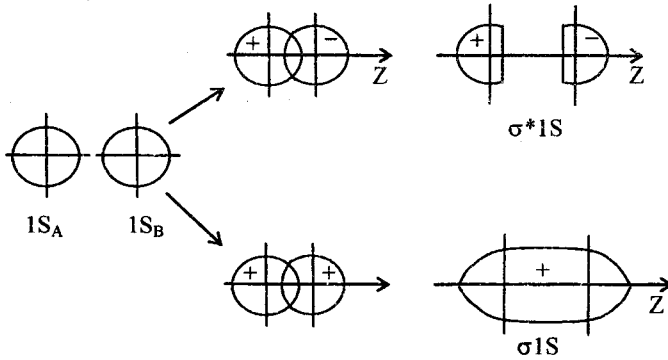
## § 12.4. Eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekulun molekulyar orbitalları

Elektronların molekulyar orbitallar üzrə paylanması molekulun bir çox xassələrini izah etməyə imkan verir. Belə ki, məsələn, rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitallarda yerləşən elektronların sayına görə baxılan elektron konfigurasiyasında molekulun dayanıqlı olub-olmadığını müəyyən etmək olar. Kəbud şəkildə belə fərz etmək olar ki, rabitə əmələ

gətirməyən molekulyar orbitalda yerləşən hər bir elektron rabitə əmələ gətirən orbitalda yerləşən bir elektronun təsirini heçə endirir (kompensasiya edir). Şərti olaraq belə hesab etmək olar ki, birqat rabitənin yaranması molekulyar rabitə əmələ gətirməyən elektronlar tərəfindən təsiri kompensasiya olunmamış iki dənə rabitə əmələ gətirən elektronun olması sayəsində baş verir. Başqa sözlə ikiatomlu molekulyar rabitələrin sayını tapmaq üçün rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayını ikiyə bölmək lazımdır.

Birinci dövr elementlərinin atomları üçün valent orbitalı  $1s$ -dir. Ona görə də 12.3 şəklində göstərilmiş enerji diaqramı  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$  və  $H_2$  molekulları üçün doğrudur.

$1s$ -atom orbitallarının kombinasiyasından  $\sigma 1s$  və  $\sigma^* 1s$  molekulyar orbitalların alınması 12.5 şəklində göstərilmişdir. Fərz edək ki, atomların nüvələri  $Z$  oxu boyunca yerləşmişdir və verilmiş nüvələr arası məsafədə atomların  $1s$  orbitalları  $z$  oxu boyunca bir-birini örtür.



Şəkil 12.5. Rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitalların əmələ gəlməsi sxemi

$1s$  atom orbitallarını topladıqda  $\sigma 1s$  rabitə əmələ gətirən molekulyar orbital alınır. Molekulyar orbitalın təsvirində «+» işarəsi göstərir ki, dalğa funksiyası hər yerdə eyni işarəyə malikdir və düyünə malik deyildir.

$1s$  atom orbitallarının fərqlini götürdükdə  $\sigma^* 1s$  rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbital alınır. Bu halda dalğa funksiyası düyünə malikdir və nüvələr arası oblastda elektronun bu funksiya vasitəsilə hesablanmış yerləşməsi ehtimalı sıfıra bərabərdir.

$H_2^+$  ionunda bir dənə elektron  $\sigma 1s$  molekulyar orbitalında yerləşir. Qurma prinsipinə görə  $H_2$  molekulundakı iki elektron da  $\sigma 1s$  orbitalında yerləşməlidir.  $H_2$  molekulunda hər iki elektron rabitə əmələ gətirən olduğundan rabitə birqat olacaqdır.  $H_2$  molekulunda elektronların spinləri paralel olsaydı, Hund qaydasına görə onların biri  $\sigma 1s$ , digəri isə  $\sigma^* 1s$  orbitalında yerləşərdi və rabitə əmələ gəlməzdi. Başqa sözlə,  $H_2$  molekulunda elektronların spinlərinin paralel olduğu hal dayanıqsızdır.

$\text{He}^+_2$  onunda üç elektron vardır. Qurma prinsipinə görə iki elektron  $\sigma 1s$  orbitalında, bir elektron isə  $\sigma^* 1s$  orbitalında yerləşmişdir. Baxılan halda rabitə əmələ gətirən orbitaldakı elektronların sayı rabitə əmələ gətirməyən orbitaldakı elektronların sayından çox olduğu üçün  $\text{He}^+_2$  ionu dayanıqlı sistem olacaqdır. Doğrudan da,  $\text{He}^+_2$  ionu mövcuddur, lakin o,  $\text{H}_2$  molekuluna nisbətən az stabildir.  $\text{He}_2$  molekulunda dörd elektronun ikisi  $\sigma 1s$  və ikisi də  $\sigma^* 1s$  orbitalında yerləşir. Ona görə də  $\text{He}_2$  molekulu həyəcanlaşmamış halda (əsas halda) mövcud ola bilməz, çünki bu halda rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən elektronların sayı eynidir.

Beləliklə,  $\text{H}^+_2$  və  $\text{He}^+_2$  ionlarında rabitənin sayı 0,5,  $\text{H}_2$  molekulunda 1,  $\text{He}_2$  molekulunda isə 0 olur.

İkinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekullarda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində yalnız  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  və  $2p_z$  atom orbitalarının iştirak etdiyi qəbul olunur. Bu atomların  $1s$  orbitalarının bir-birini örtməsi çox kiçik olduğu üçün molekulyar orbitalları qurarkən onlar nəzərə alınmır.

Fərz edək ki, orbitalların bir-birini örtməsi  $z$  oxu boyunca baş verir. Onda  $p$ -orbitalların kombinasiyası zamanı  $2p_z$  orbitalların bir-birini örtməsi xarakterik  $2p_x$  və  $2p_y$  orbitalların bir-birini örtməsindən kəskin şəkildə fərqlənir.

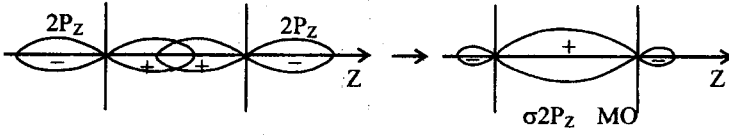
Belə ki,  $z$  oxu boyunca yönəlmiş  $2p_z$  orbitalların kombinasiyasından  $\sigma 2p_z$  və  $\sigma^* 2p_z$  molekulyar orbitalları (şəkil 12.6), iki dənə  $2p_x$ -orbitalların kombinasiyasından isə  $\pi 2p_x$  və  $\pi^* 2p_x$  molekulyar orbitalları alınır (şəkil 12.7).

Əgər  $2p_x$  orbitalların əvəzinə iki dənə  $2p_y$  orbitalların kombinasiyasını götürsək, onda oxşar  $\pi 2p_y$  və  $\pi^* 2p_y$  molekulyar orbitalları alınacaq. Lakin bu orbitallar ikiatomlu molekulun nüvələrindən keçən  $ox$  ətrafında,  $\pi 2p_x$  və  $\pi^* 2p_x$  – atom orbitalarına nəzərən  $90^\circ$  dönmüş olacaqdır.  $\pi 2p_x$  və  $\pi 2p_y$  atom orbitalarının enerjisi eyni olduğundan və onların bir-birini örtməsi eyni yolla baş verdiyindən  $\pi 2p_x$  və  $\pi 2p_y$ -orbitalları eyni enerjiyə və eyni formaya malik olmalıdır. Bu deyilənlər  $\pi^* 2p_x$  və  $\pi^* 2p_y$  molekulyar orbitallarına da eynilə aiddir. Məhz buna görə də (12.3) və (12.4) ifadələrində bu molekulyar orbitallar arasında bərabərlik işarəsi qoyulmuşdur. Beləliklə  $\pi p$  və  $\pi^* p$  molekulyar orbitallarına ikiqat cırlaşmış enerji səviyyələri uyğun gəlir.

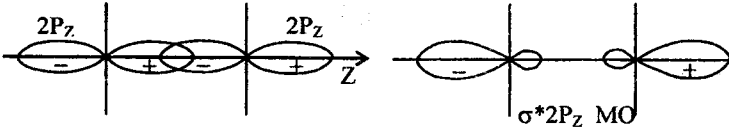
Atom orbitalarının digər kombinasiyalarını da təsvir etmək olar. Məsələn, 12.8 şəklində göstərilən qaydada atom orbitalarının kombinasiyası nəticəsində molekulyar orbital yaranmır. Çünki bu halda atom orbitalarının müsbət örtməsi onların mənfi örtməsi ilə tam kompensə olunur. Bu halda örtmə sifra bərabərdir.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən ikinci dövr elementlərinin atomlarından ibarət eyni nüvəli ikiatomlu molekulların elektron konfigurasiyasını nəzərdən keçirək (bax: cədvəl 12.2).

$\text{Li}_2$  molekulunda iki dənə elektron  $\sigma 2s$  rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitalında yerləşib, rabitə birqatdır.

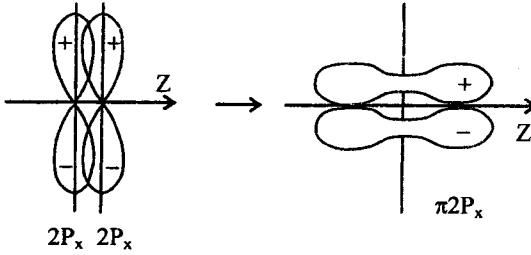


Atom orbitallarının bir-birini örtməsi müsbətdir

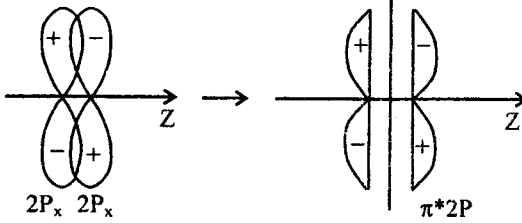


Atom orbitallarının bir-birini örtməsi mənfidir.

Şəkil 12.6. Rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən  $\sigma p_z$  molekulyar orbitalların əmələ gəlməsi sxemi



Atom orbitallarının bir-birini örtməsi müsbətdir.

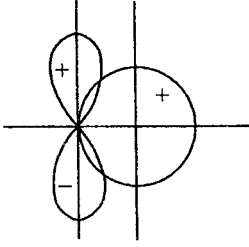


Atom orbitallarının bir-birini örtməsi mənfidir.

Şəkil 12.7. Rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən  $\pi p_x$  molekulyar orbitalların əmələ gəlməsi sxemi

$\text{Be}_2$  molekulunda dörd dənə elektron  $\sigma 2s$  və  $\sigma^* 2s$  molekulyar orbitallarında yerləşdiyindən rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən elektronların sayı bərabərdir. Ona görə də  $\text{Be}_2$  molekulu əsas halda dayanıqsızdır.  $\text{He}_2$  molekulu kimi  $\text{Be}_2$  molekulu da mövcud deyildir. Rabitənin sayı = 0 olur.

$\text{B}_2$  molekulunda molekulyar orbitallarda altı elektron yerləşir. Onlardan ikisi  $\pi 2p_x$  və  $\pi 2p_y$  orbitallarında, hund qaydasına uyğun olaraq, spinləri paralel



Şəkil 12.8. Atom orbitallarının  
sıfırlanmış örtməsi

olmaqla yerləşməlidir. Doğrudan da, təcrübə faktları göstərir ki,  $B_2$  molekulunda cütləşməmiş spinə malik olan iki elektron vardır. Rabitə 1 qatdır.

$C_2$  molekulunda molekulyar orbitallarda səkkiz elektron yerləşir və özü də rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı dördə bərabərdir. Ona görə də bu molekulda rabitə ikiqat olmalıdır:  $C=C$

$N_2$  molekulu əmələ gələrkən onun molekulyar orbitallarında 10 dənə elektron yerləşir. Elektron konfigurasiyasından görünür

ki, azot molekulunda rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı altıdır. Deməli,  $N_2$  molekulunda rabitə üçqat olmalıdır  $N \equiv N$ .

$O_2$  molekulunda 12 elektron molekulyar orbitallarda yerləşir. Bu molekulda, Hund qaydasına uyğun olaraq, iki elektron  $\pi^* 2p_x$  və  $\pi^* 2p_y$  orbitallarında; spinləri paralel olmaqla yerləşir. Bu halda molekulun tam spini  $s=1$  olduğundan onun maqnit momenti sıfırdan fərqlidir, yəni oksigen paramaqnit maldır. Təcrübə də bu faktı təsdiq edir. Rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı dörd olduğundan  $O_2$  molekulunda rabitə ikiqat olmalıdır:  $O=O$ .

$F_2$  molekulunda rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı iki olduğundan rabitə birqatdır:  $F-F$ .

$Ne_2$  molekulunda rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən elektronların sayı eyni olduğundan bu molekul dayanıqsızdır və  $He_2$  molekulu kimi mövcud deyildir.

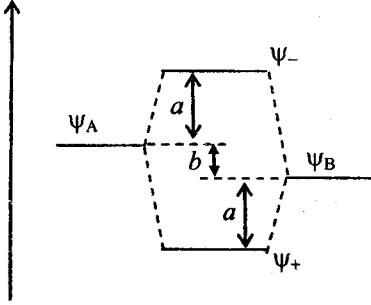
Molekulda elektronun rabitə əmələ gətirməyən orbitaldən qoparılması (ionlaşma) bu molekulun dissosiasiya enerjisinin artmasına və nüvələr arası məsafənin azalmasına səbəb olur. Məsələn, 12.2 cədvəlində  $O_2$  və  $O_2^+$  molekullarının müqayisəsi bunu sübut edir. Əksinə, elektronun rabitə əmələ gətirən orbitaldən qoparılması dissosiasiya enerjisinin azalmasına və nüvələr arası məsafənin artmasına səbəb olur;  $N_2$  və  $N_2^+$  molekullarının 12.2 cədvəli üzrə müqayisəsi də bunu təsdiq edir.

## § 12.5. Müxtəlif atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları

İndi isə müxtəlif nüvəli ikiatomlu molekulların elektron konfigurasiyasını nəzərdən keçirək. Belə molekullarda müxtəlif atomların atom orbitallarının molekulyar orbitallarda iştirakı eyni olmayacaqdır. Belə ki, rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitalə elektromənfiliyi çox olan atomun orbitali, rabitə əmələ gətirməyən orbitalə isə elektromənfiliyi az olan atomun orbitali daha çox pay verir. Ona görə də rabitə əmələ gətirən orbitalin enerjisi elektromənfiliyi çox olan atomun orbitallarının enerjisinə, rabitə əmələ gətirməyən orbitalin enerjisi isə elektromənfiliyi az olan atomun orbitallarının enerjisinə

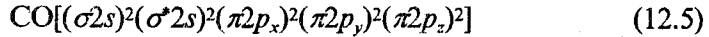
yaxın olmalıdır (şəkil 12.9). Obrazlı desək, rabitə əmələ gətirən elektron elektromənfiliyi çox olan atomun nüvəsi yaxınlığında, rabitə əmələ gətirməyən elektron isə elektromənfiliyi az olan atomun nüvəsi yaxınlığında daha böyük zaman müddəti ərzində olur.

İlkin atom orbitallarının enerjiləri fərqi rabitənin polyarlığı müəyyən edir. 12.9 şəklində  $b$  kəmiyyəti rabitənin ion,  $a$  kəmiyyəti isə kovalent xarakterli olmasını təyin edir.



Şəkil 12.9. Müxtəlif nüvəli ikiatomlu molekul üçün enerji diaqramı. Burada nəzərdə tutulur ki, B atomunun elektromənfiliyi A atomunun elektromənfiliyindən böyükdür.

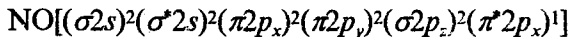
Misal olaraq, müxtəlif atomlardan ibarət bəzi ikiatomlu molekulları nəzərdən keçirək. CO molekulunda molekulyar orbitallarda 10 elektron yerləşir və bu molekulun elektron konfigurasiyası  $N_2$  molekulunun konfigurasiyasına oxşayır:



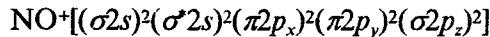
Bu molekulda rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı 6 olduğundan rabitə üçqat olmalıdır:  $C \equiv O$ . Bu faktı aşağıdakı kimi izah etmək olar. Həyəcanlanmış karbon atomunun  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$  və oksigen atomunun  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$  elektron konfigurasiyalarından görünür ki, oksigen atomunda cütləşməmiş spinə malik iki elektron olduğundan, bu atomlar arasında ikiqat rabitə yarana bilər. Lakin oksigen atomunda bir elektronun karbon atomuna keçməsi nəticəsində yaranmış  $C^-(1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z)$  və  $O^+(1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z)$  ionlarının hər birində üç dənə cütləşməmiş spinə malik elektron olur. Bu ionların konfigurasiyası azot atomunun elektron konfigurasiyası ilə eynidir. Ona görə də  $C^-(1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z)$  və  $O^+(1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z)$  ionları birləşərək molekul əmələ gətirəndə CO molekulunda rabitə,  $N_2$  molekulundakı kimi, üçqat olmalıdır.

Yuxarıda deyilənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki,  $N_2$  və CO molekullarının fiziki xassələri bir-birinə çox yaxın olmalıdır. 12.3 cədvəli bu müddəanı təsdiq edir.

Azot oksidi NO molekulunda molekulyar orbitallarda 11 elektron yerləşir və bu molekulun elektron konfigurasiyası aşağıdakı kimidir:



Göründüyü kimi, rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı 5-dir. Lakin  $NO^+$  ionunda isə



N<sub>2</sub> və CO molekullarının xassələri

	CO	N <sub>2</sub>
Nüvələrarası məsafə, Å	1,13	1,09
Qüvvə sabiti, dn/sm	18,7 · 10 <sup>5</sup>	22,4 · 10 <sup>5</sup>
İonlaşma enerjisi, eV	14,1	15,6
Rabitənin enerjisi, kkal/mol	256	225
Ərimə temperaturu, K	66	63
Qaynama temperaturu, K	83	78
Maye halda sıxlığı, q/sm <sup>3</sup>	0,793	0,796

bu say 6-dır. Deməli, NO<sup>+</sup> molekulu NO molekulundan daha dayanıqlı olmalıdır. Doğrudan da, NO üçün rabitə enerjisi 149 kkal/mol olduğu halda NO<sup>+</sup> üçün 251 kkal/mol-dur. Lakin CO<sup>+</sup> ionu alınarkən, CO molekulunda elektron rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitaldan qoparıldığı üçün, rabitə enerjisi azalır: CO<sup>+</sup> üçün 192 kkal/mol, CO üçün isə 256 kkal/mol-dur.

### § 12.6 Elektron konfigurasiyasına görə ikiatomlu molekulların bəzi xassələrinin izahı

Yuxarıda qeyd etdik ki, elektronların molekulyar orbitallarda paylanması bilərək molekulların bir sıra xassələrini izah etmək olar. Məsələn, molekulun ionlaşma potensialına baxaq. Məlumdur ki, ikiatomlu molekulda rabitə əmələ gətirən elektronlar rabitə əmələ gətirməyən elektronlara nisbətən nüvələr ilə daha möhkəm bağlıdır. Beləliklə, molekulda məskunlaşmış ən yuxarı molekulyar orbital rabitə əmələ gətirən orbitaldirsə, belə molekulun ionlaşma potensialı sərbəst atomun ionlaşma potensialından böyük, əks halda isə kiçik olacaqdır. Məsələn, N<sub>2</sub> molekulunun ionlaşma potensialı (15,58 eV) azot atomunun ionlaşma potensialından (14,53 eV) böyük olduğu halda, O<sub>2</sub> molekulu üçün (12,08 eV) oksigen atomu üçün olduğundan (13,62 eV) kiçikdir.

Elektronların molekulyar orbitallarda paylanmasına əsasən həm də rabitənin uzunluğu və enerjisi haqqında fikir yürütmək olar. Belə ki, elektron rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitalda yerləşəndə nüvələr arasında elektron buludunun sıxlığı artır və bu da rabitənin uzunluğunun azalmasına və enerjisinin artmasına səbəb olur. Əksinə, elektron rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitalda yerləşdikdə isə rabitənin uzunluğu artır və enerjisi azalır.

Molekulda elektronların paylanması onun maqnit xassələrini də müəyyən edir. Məlumdur ki, maqnit xassələrinə görə maddələr, əsasən, paramaqnit və diamaqnitlərə bölünür. Cütləşməmiş spinə malik elektronu olan molekulardan ibarət maddələr paramaqnit, bütün elektronları cütləşmiş olan molekulardan ibarət maddələr isə diamaqnit olur. Məsələn, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, He<sub>2</sub><sup>+</sup>, B<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO və s. molekulları paramaqnit, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, CO, NO<sup>+</sup> və s. molekulları diamaqnitdir.



Molekulların əsas halının elektron konfigurasiyasını bilərək bu molekullardan təşkil olunmuş maddənin rəngini də müəyyən etmək olar. Məlumdur ki, maddənin rəngi bu maddə tərəfindən görünən işığın müəyyən seçilmiş udulmasının nəticəsidir. Məsələn, əgər maddə spektrin sarı-yaşıl hissəsini (dalğa uzunluğu 500-650 nm) udursa, onda maddə bənövşəyi rəngdə görünəcəkdir. Molekulyar yod məhz belə rəngə malikdir. Yod molekulunun orbitallarının enerji diaqramı fluor molekulu üçün olan enerji diaqramına oxşayır. Belə hesab etmək olar ki, yodun bənövşəyi rəngə malik olması həyəcanlaşma zamanı yod molekulunda elektronun  $\pi^*$  orbitalından növbəti  $\sigma^*$  boş orbitalına keçməsinin nəticəsidir. Belə ki, bu keçid zamanı,  $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$  ifadəsinə əsasən, dalğa uzunluğu 520 nm tərtibində olan kvantlar, yəni spektrin sarı-yaşıl oblastına uyğun enerji kvantları udulur.

### § 12.7. Xətti molekulların elektron hallarının təsnifatı

Atomlarda olduğu kimi, molekulların da elektron hallarının təsnifatı bu hallarda saxlanan fiziki kəmiyyətlərin (hərəkət inteqrallarının) qiymətlərinə əsasən aparılır. Lakin hərəkət inteqrallarının mövcud olması elektronların hərəkət etdiyi sahənin simmetriyası ilə təyin olunduğundan, molekulun elektron hallarının təsnifatı bu molekulun mənsub olduğu simmetriya qrupunun gətirilməyən təsvirləri üzrə aparıla bilər. Əvvəlcə ikiatomlu və digər xətti molekullara baxaq.

Xətti molekullarda elektrona təsir edən orta sahə aksial simmetriyaya malikdir, yəni onun oxu ətrafında ixtiyari bucaq qədər fırlatdıqda ( $C_\infty$  simmetriya elementi) molekulun adiabatik yaxınlaşmada Hamilton operatoru dəyişməz qalır. Bundan başqa xətti molekulun oxundan keçən ixtiyari müstəvidə əks olunma əməliyyatı ( $\sigma$ , simmetriya elementi) zamanı da onun Hamilton operatoru invariant qalır. Belə simmetriya elementlərinə malik olan simmetriya qrupu  $C_{\infty v}$  kimi işarə edilir. Əgər yuxarıda göstərilən elementlərdən başqa həm də simmetriya mərkəzi varsa, (məsələn, eyninüvəli ikiatomlu molekullar,  $CO_2$  tipli molekullar və s.) simmetriya qrupu  $D_{\infty h}$  kimi işarə edilir.

Əvvəlcə  $C_{\infty v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekullara baxaq. Məlumdur ki, aksial simmetriyaya malik olan sahədə hərəkət edən elektronların tam impuls momentinin simmetriya oxu üzrə proyeksiyası saxlanılır. Ona görə də  $C_{\infty v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekulların elektron halları bu proyeksiyanın mütləq qiyməti ilə xarakterizə oluna bilər. Elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyasının  $\Lambda$  mütləq qiyməti  $\hbar$  vahidlərində tam qiymətlər alır. Xətti molekulların elektron halları,  $\Lambda$  kvant ədədinin aldığı qiymətlərə uyğun olaraq, yunan əlifbasının böyük hərfləri ilə aşağıdakı kimi işarə edilir və molekulun termləri adlanır:

$\Lambda =$	0	1	2	3	4...
	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$

Aydındır ki,  $\Lambda \neq 0$  olduqda elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyasının işarəsi ilə fərqlənən iki hal mümkündür. Bu işarənin dəyişməsi molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunmaya uyğundur. Belə əks olunma zamanı molekulun Hamilton operatoru dəyişmir. Beləliklə, elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyasının işarəsi ilə fərqlənən iki halın enerjisi eynidir. Deməli,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ ,... halları ikiqat cırlaşmışdır.  $\Sigma$ -hallar ( $\Lambda=0$ ) isə cırlaşmamışdır. Lakin molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunma əməliyyatı zamanı özünü aparmasına görə iki cür  $\Sigma$ -hal vardır. Belə ki, molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunma əməliyyatının iki dəfə ardıcıl tətbiq olunması eynilik çevirməsinə ekvivalent olduğundan, bu əməliyyat zamanı  $\Sigma$ -halın dalğa funksiyası öz işarəsini ya dəyişir, ya da dəyişmir. Bununla əlaqədar olaraq uyğun  $\Sigma^-$  və ya  $\Sigma^+$  kimi işarə olunur.

Molekulların elektron halları  $\Lambda$  kəmiyyətindən başqa həm də elektronların tam spini  $S$  ilə xarakterizə olunur. Belə ki, spin-orbital qarşılıqlı təsirini nəzərə almadıqda, elektronların  $S$  tam spininin molekulun oxu üzrə proyeksiyası ilə bir-birindən fərqlənən  $2S+1$  sayda müxtəlif halların enerjisi eyni bir qiymətə malik olur. Bu  $2S+1$  kəmiyyəti termin multipletliyi adlanır. Termin işarəsində multipletlik sol tərəfdən yuxarı indeks kimi göstərilir:  $^{2S+1}\Lambda$ . Atomlarda olduğu kimi, molekulların da termləri multipletliyə görə sinqlet ( $S=0$ ), dublet ( $S=1/2$ ), triplet ( $S=1$ ) və s. adlanır. Spin-orbital qarşılıqlı təsirini nəzərə aldıqda termlər bir-birinə yaxın yerləşən  $2s+1$  sayda alt səviyyəyə parçalanır.

Xətti molekulun oxu ətrafında  $\varphi$  bucağı qədər fırlanma zamanı ( $C_\varphi$  əməliyyatı) molekulun dalğa funksiyaları  $\exp(\pm i\Lambda\varphi)$  kəmiyyətinə vurulur ((12.1) ifadəsinə bax). Burada  $\pm$  işarələri fırlanmanın iki mümkün olan istiqamətinə uyğundur. Aydındır ki,  $\Sigma$  hallar üçün  $\Lambda=0$  olduğundan bu halların dalğa funksiyası  $C_\varphi$  əməliyyatı zamanı dəyişməyəcəkdir. Molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunma zamanı ( $\sigma_v$  əməliyyatı), yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi,  $\Sigma^+$  halın dalğa funksiyası öz işarəsini dəyişmir;  $\Sigma^-$  halın dalğa funksiyası isə işarəsini əksinə dəyişir.  $\Lambda \neq 0$  olan halların dalğa funksiyaları isə  $\sigma_v$  əməliyyatı zamanı kompleks qoşmalarına çevrilir. Bu, \* işarəsi ilə göstərilir.

12.4 cədvəlində simmetriya mərkəzi olmayan molekulların ( $C_{\infty v}$  qrupu) dalğa funksiyalarının  $C_\varphi$  və  $\sigma_v$  əməliyyatları zamanı çevrilmə xassələri göstərilmişdir.

Cədvəl 12.4

$C_{\infty v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekulların simmetriya xassələri

$C_{\infty v}$ hal	$C_\varphi$	$\sigma_v$
$\Sigma^+$	1	1
$\Sigma^-$	1	-1
$\Pi$	$e^{\pm i\varphi}$	*
$\Delta$	$e^{\pm 2i\varphi}$	*
$\Phi$	$e^{\pm 3i\varphi}$	*
...	...	...

İndi isə  $D_{\infty h}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekullara baxaq. Bu molekullarda  $C_{\infty h}$  simmetriya qrupunun  $C_{\infty}$  və  $\sigma_v$  simmetriya elementlərindən başqa 1) inversiya  $i$ ; 2) molekulun mərkəzindən keçən və onun simmetriya oxuna perpendikulyar olan müstəvidə əks olunma  $\sigma_h$ ; 3) molekulun mərkəzindən keçən və onun simmetriya oxuna perpendikulyar olan oxlar ətrafında  $180^\circ$  bucaq qədər sonsuz sayda fırlanmalar  $C_2$  kimi simmetriya elementləri də mövcuddur. 12.5 cədvəlində  $D_{\infty h}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekulların dalğa funksiyalarının simmetriya əməliyyatları zamanı çevrilmə xassələri göstərilmişdir. Bu cədvəlin birinci sütununda molekulun elektron hallarının işarəsi göstərilmişdir:  $g$  və  $u$  indeksləri bu halları dalğa funksiyalarının  $i$  inversiya əməliyyatı zamanı uyğun olaraq, simmetrik və ya antisimmetrik olmasını göstərir.  $g$  indeksi olan hallar cüt,  $u$  indeksi olan hallar isə tək hallar adlanır.

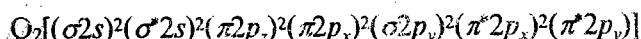
Bəzi misallara baxaq. Məlumdur ki, hidrogen molekulunun əsas halı singletdir və bu halda orbital moment sıfıra bərabərdir. Yəni  $2S+1=1$ ,  $\Lambda=0$ . Bu halın dalğa funksiyası hər iki elektronun fəza koordinatlarına görə simmetrikdir. Belə halın işarəsi  $\sum_g^+$  olar. Hidrogen molekulunun digər halı tripletdir və elektronların fəza koordinatlarına görə antisimmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Bu halın işarəsi  $^3\sum_u^+$  olar.

Cədvəl 12.5

$D_{\infty h}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekulların dalğa funksiyalarının simmetriya xassələri

$D_{\infty h}$ hal	$C_{\infty}$	$\sigma_v$	$i$	$\sigma_h$	$C_2$
$\sum_g^+$	1	1	1	1	1
$\sum_u^+$	1	1	-1	-1	-1
$\sum_g^-$	1	-1	1	1	-1
$\sum_u^-$	1	-1	-1	-1	1
$\Pi_g$	$e^{\pm i\phi}$	*	1	-1	*
$\Pi_u$	$e^{\pm i\phi}$	*	-1	1	*
$\Delta_g$	$e^{\pm 2i\phi}$	*	1	1	*
$\Delta_u$	$e^{\pm 2i\phi}$	*	-1	-1	*
...					

Oksigen molekulunun əsas halının elektron konfigurasiyası (cədvəl 12.2) aşağıdakı kimidir:



Bu halda tam spin  $S=1$ , multipletlik  $2S+1=3$ . Elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyası sıfıra bərabər olduğundan  $\Lambda=0$

olur. Göstərmək olar ki, bu halın dalğa funksiyası  $\sigma_v$  əməliyyatı zamanı öz işarəsini əksinə dəyişir və inversiya əməliyyatı zamanı isə dəyişmir. Beləliklə,  $O_2$  molekulunun baxılan halı  $^3\Sigma_g^-$  kimi işarə olunur.

İndi isə ikiatomlu molekulların elektron halları ardıcılığının işarələnməsi qaydasını nəzərdən keçirək. Əsas elektron halı (ən aşağı enerjili haldır) bu halı göstərən termin qabağında X hərfi yazmaqla işarə olunur. Məsələn,  $X^1\Sigma_g^+$   $X^2\Pi_u$  və s. Həyəcanlanmış halları isə işarə etmək üçün enerjinin artmasına uyğun olaraq, A (birinci həyəcanlanmış hal), B (ikinci həyəcanlanmış hal) və s. kimi hərflərdən istifadə olunur. Məsələn,  $A^2\Delta, B^1\Pi$  və s. Əgər halların X, A, B, C, ... ardıcılığı ilə yanaşı digər ardıcılıq da varsa və bu ardıcılıqda enerji səviyyələrini X, A, B, C, ... səviyyələrinə nisbətən vəziyyəti məlum deyilsə, həmin digər ardıcılıqda hallar uyğun termin qabağında a, b, c, ... hərfləri yazmaqla işarə olunur.

### § 12.8. Qeyri-xətti molekulların elektron hallarının təsnifatı

Xətti olmayan çoxatomlu molekulların da elektron hallarının təsnifatı baxılan molekulun mənsub olduğu simmetriya qrupunun gətirilməyən təsvirləri üzrə aparılır. Məsələn,  $C_{2v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekullara baxaq ( $H_2O, H_2S, SO_2$  və s.). Bu qrupun dörd simmetriya elementi vardır: vahid element I, iki tərtibli simmetriya oxu ( $180^\circ$  fırlanma)  $C_2$ , simmetriya oxundan keçən və bir-birinə perpendikulyar olan iki dənə simmetriya müstəvisi  $\sigma_v, \sigma_v$ . Bu simmetriya qrupu dörd sinfə və deməli, dörd dənə də gətirilməyən təsvirə malikdir.  $C_{2v}$  qrupunun gətirilməyən təsvirləri birölçülüdür və buna görə də xarakterləri üst-üstə düşür. 12.6 cədvəlində  $C_{2v}$  qrupunun gətirilməyən təsvirlərinin xarakteri verilmişdir. Bu gətirilməyən təsvirlər  $A, B_1, B_2, B_3$  ilə işarə edilmişdir.

Cədvəl 12.6

$C_{2v}$  simmetriya qrupunun gətirilməyən təsvirlərinin xarakterləri

$C_{2v}$	1	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v$
A	1	1	1	1
$B_1$	1	-1	-1	1
$B_2$	1	1	-1	-1
$B_3$	1	-1	1	-1

$C_{2v}$  simmetriya qrupunun bütün gətirilməyən təsvirləri birölçülü olduğundan, bu simmetriya qrupuna mənsub olan molekulların bütün enerji halları cırışmamış olacaqdır. Simmetriya xassələrinə görə bu halların dalğa funksiyaları, dörd gətirilməyən təsvirə uyğun olaraq, dörd tipə bölünür. Halların bir hissəsi A gətirilməyən təsvirinə aid olur. 12.6 cədvəlindən görüldüyü kimi, qrupun istənilən simmetriya əməliyyatı zamanı bu halların dalğa funksiyaları

dəyişmiş. Belə halları tam simmetrik hallar adlandırmaq qəbul olunmuşdur. Adətən sistemin ən kiçik enerjiyə malik olan halı (əsas halı) tam simmetrik hal olur. Halların digər hissəsi  $B_1$  gətirilməyən təsvirinə aid olur. Bu halların dalğa funksiyaları  $C_2$  və  $\sigma_v$  simmetriya əməliyyatları zamanı öz işarəsini dəyişir. Sonra  $B_2$  və  $B_3$  gətirilməyən təsvirlərinə aid olan daha iki növ hal mümkündür.

Digər misal olaraq  $C_{3v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekullara baxaq (məsələn,  $NH_3$ ,  $CH_3Cl$  və s.).  $C_{3v}$  simmetriya qrupunun altı elementi var. Bu elementlər vahid element 1, üç tərtibli iki dənə  $C_3$  oxu və üç dənə simmetriya müstəvisi daxil olan üç dənə sinfə bölünür. Deməli,  $C_{3v}$  simmetriya qrupunun üç dənə gətirilməyən təsviri olmalıdır. Bu gətirilməyən təsvirlərinin xarakterləri 12.7 cədvəlində verilmişdir.

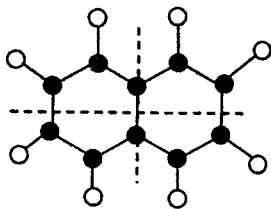
Cədvəl 12.7

$C_{3v}$  qrupunun gətirilməyən təsvirlərinin xarakterləri

$C_{3v}$	1	$2C_3$	$3\sigma_v$
A	1	1	1
B	1	1	-1
E	2	1	0

Bu gətirilməyən təsvirlərdən ikisi (A və B) biröçlüdür və sistemin cırılma-  
mış hallarına uyğundur.  $C_{3v}$  qrupuna mənsub molekulda mümkün olan üçüncü  
növlü hallar ikiöçlü E gətirilməyən təsvirinə aiddir və ona görə də bu hallar  
ikiqat cırılma-  
mış olmalıdır. Belə molekullarda digər hallar mövcud ola bilməz.

Nəhayət, üçüncü misal olaraq, naftalin molekulunun (şəkil 12.6) elektron  
hallarının təsnifatına baxaq. Bu molekul  $D_{2h}$  simmetriya qrupuna mənsubdur.  
Bu, səkkiz elementi olan Abel qrupudur: vahid element 1, inversiya  $i$ , bir-birinə  
perpendikulyar olan üç dənə ox ətrafında  $180^\circ$  fırlanma  $C_2^x, C_2^y, C_2^z$  və  $x, y, z$   
oxlarına perpendikulyar olan müstəvilərdə əks olunma  $\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z$   $D_{2h}$   
simmetriya qrupunun səkkiz dənə gətirilməyən təsviri olduğundan naftalin  
molekulunda da səkkiz növ elektron halı mümkündür.



Şəkil 12.10. Naftalin molekulunda  $C_{10}H_8$  karbon (qara dairələr) və hidrogen (ağ dairələr) atomlarının yerləşməsi

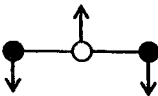
Uyğun halların dalğa funksiyalarının çevrilməsi xassələrini xarakterizə edən  
gətirilməyən təsvirlər 12.8 cədvəlində verilmişdir.

Bir daha qeyd edək ki, bütün dayanıqlı molekulların əsas halı uyğun  
simmetriya qrupunun tam simmetrik gətirilməyən təsvirinə aid olur. Simmet-  
riya mərkəzi olmayan xətti molekullarda bu  $\Sigma^+$ , simmetriya mərkəzi olan xətti  
molekullarda  $\Sigma_g^+$ ,  $H_2O$  molekulunda A, naftalin molekulunda  $A_{1g}$  halıdır və s.

$D_{2h}$  qrupunun gətirilməyən təsvirləri

$D_{2h}$	I	$C_2^x$	$C_2^y$	$C_2^z$	$i$	$\sigma^x$	$\sigma^y$	$\sigma^z$
$A_{1g}$	I	I	I	I	I	I	I	I
$A_{1u}$	I	I	I	I	-I	-I	-I	-I
$B_{1g}$	I	I	-I	-I	I	I	-I	-I
$B_{1u}$	I	I	-I	-I	-I	-I	I	I
$B_{2g}$	I	-I	-I	I	I	-I	-I	I
$B_{2u}$	I	-I	-I	I	-I	I	I	-I
$B_{3g}$	I	-I	I	-I	I	-I	I	-I
$B_{3u}$	I	-I	I	-I	-I	I	-I	I

Molekulların elektron hallarının yuxarıda göstərilən təsnifatı molekullarda atom nüvələrinin sükunətdə olduğu əsas hal üçündür. Bu təsnifat nüvələrin öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında kiçik rəqsləri zamanı da təqribən ödəyir. Əgər nüvələrin rəqsləri kiçik rəqslər deyilsə, onda nüvələrin tarazlıq vəziyyətindən meyli bu təsnifatın kəskin dəyişməsinə səbəb olur. Nüvələrin tarazlıq vəziyyətindən meyli molekulun simmetriyasının pozulmasına səbəb olarsa, bu, özünü həyəcanlaşmış elektron hallarında daha qabarıq surətdə büruzə verir. Məsələn, üçatomlu xətti molekul baxaq. Əsas halda bu molekul aksial simmetriya oxuna malikdir və onun  $\Pi, \Delta$  və s. elektron halları ikiqat cırlaşmışdır. Rəqsi hərəkət zamanı nüvələrin öz tarazlıq vəziyyətindən meyli etməsi nəticəsində bu molekulun aksial simmetriyası pozulur (şəkil 12.11) və bu da cırlaşmanın aradan qalxmasına səbəb olur. Məsələn, molekulun ikiqat cırlaşmış  $\Pi$  elektron halına  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}$  və  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}$  dalğa funksiyaları uyğun gəlir. Lakin tarazlıq vəziyyətindən nüvələrin göstərilən meyli zamanı bu hal  $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$  və  $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$  dalğa funksiyalarına uyğun olan iki müxtəlif enerjili hala parçalanır. Öz tarazlıq vəziyyətindən meyli etmiş hər üç nüvədən keçən müstəvidə ( $\varphi$  bucağı bu müstəvidən hesablanır) əks olunmaya nəzərən  $\psi_1$  funksiyası simmetrik,  $\psi_2$  funksiyası isə antisimmetrikdir.



Şəkil 12.11. Xətti üçatomlu molekulun aksial simmetriyasını pozan qeyri-simmetrik rəqslər.

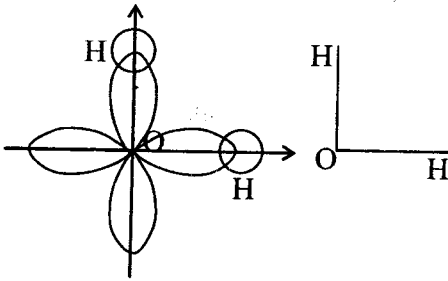
## XIII FƏSİL. Hibridləşmə nəzəriyyəsi

### § 13.1. Kimyəvi rabitələrin istiqamətlənməsi

Kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi mexanizmi haqqında Qaytler və Londonun nəzəriyyəsi sonralar daha mürəkkəb molekullarda kimyəvi rabitələrin izahı və təqribi hesablanması üçün tətbiq edildi. Bu nəzəriyyə çoxatomlu molekullar üçün də ümumiləşdirilərək valent rabitələri (VR) metodunun əsasını təşkil etdi. VR metodunun yaranması və inkişafında Sleyter və Polinq (ABŞ) kimi görkəmli alimlərin böyük rolu olmuşdur.

VR metoduna görə: 1) Hər bir kimyəvi rabitə bu rabitədə iştirak edən iki atomun hər birinin təqdim etdiyi antiparalel spinə malik olan elektronlar tərəfindən yaranır. Bu zaman həmin elektronların dalğa funksiyaları (buludları) bir-birini örtür və nüvələrarası fəzada elektron buludunun sıxlığı böyük olan oblast yaranır. Nəticədə sistemin potensial enerjisi azalır və kimyəvi rabitə yaranır. 2) Kimyəvi rabitə həmişə elə istiqamətdə yaranır ki, həmin istiqamətdə elektronun buludlarının bir-birini örtməsi maksimum olsun. Bu müddəə çox zaman maksimal örtmə prinsipi də adlanır. 3) Baxılan atomun iki orbitalından digər atomun orbitalı ilə daha çox örtmə yaranan orbital daha möhkəm kimyəvi rabitə əmələ gətirir.

Bu müddəalara əsaslanaraq VR metodu kimyəvi rabitələrin istiqamətlənməsinin nəzəri izahını verir. Bu izahat müxtəlif orbitalların formasının nəzərə alınmasına əsaslanmışdır.



Şəkil 13.1.  $\text{H}_2\text{O}$  molekulu əmələ gələrkən elektron buludlarının bir-birini örtməsi sxemi.

Əvvəlcə, misal olaraq, su molekuluna baxaq. Məlumdur ki, əsas halda oksigen atomunun elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^2_x 2p^1_y 2p^1_z$  kimidir, yəni cütləşməmiş spinə malik olan iki dənə  $p$ -elektron bir-biri ilə  $90^\circ$  bucaq əmələ gətirən orbitallarda yerləşmişdir. Hidrogen atomlarının isə  $1s$ -elektronları vardır. Hidrogen atomu oksigen atomuna yaxınlaşdıqda oksigen atomunun cütləşməmiş spinə malik olan  $p$ -elektronu və hidrogen atomunun onunla antiparalel spinə malik olan  $1s$ -elektronu bu atomlar arasında kimyəvi rabitə əmələ gətirir. Maksimal örtmə prinsipinə görə bu rabitələr oy və oz oxları boyunca yaranmalı, yəni  $\text{H}_2\text{O}$  molekulunda HOH valent bucağı  $90^\circ$  olmalıdır (şəkil 13.1). Lakin təcrübələr göstərir ki,  $\text{HOH} = 104,5^\circ$  olmalıdır.  $\text{H}_2\text{O}$  molekulunda HOH bucağının təcrübi və nəzəri qiymətləri arasındakı bu fərqiñ olmasını aşağıdakı mülahizələrə əsasən izah etmək olar.

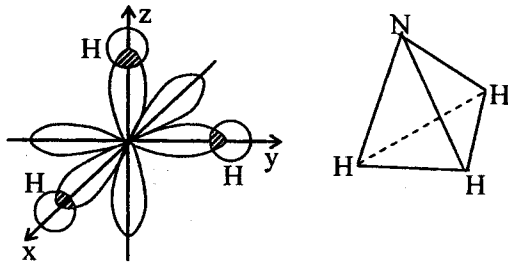
1. O-H rəbitəsi polyar kovalent rəbitədir. Çünki oksigen atomunun elektromənfiliyi böyük olduğundan O-H rəbitəsində elektron buludu həmin atoma doğru sürüşmüşdür. Bunun nəticəsində hidrogen atomlarında müsbət yük yaranır, yəni onlar protonlaşır. Bu müsbət yüklərin bir-birini itələməsi nəticəsində HOH bucağı böyüyür.

2. H<sub>2</sub>O molekulunda O-H rəbitələrini əmələ gətirən elektronların spinləri eyni cür yönəlmişdir ki, bu da onlar arasında itələmə qüvvəsinə gətirir. Məsələn, iki He atomunun qarşılıqlı təsiri zamanı da belə itələmə qüvvəsi yaranır.

Su molekulunun analoqları olan H<sub>2</sub>S və H<sub>2</sub>Se molekulalarında valent bucağı, uyğun olaraq, 92° və 90°-dir. Belə ki, bu molekularda rəbitə daha az polyardır (elektromənfilik cədvəlinə bax.) və atomlar arasındakı məsafə böyükdür. Ona görə də yuxarıda göstərilən amillərin təsiri azdır.

Eyni qayda ilə ammiak NH<sub>3</sub> molekulunun da quruluşu tapıla bilər. Məlumdur ki, əsas halda azot atomunun elektron konfigurasiyası 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup><sub>x</sub>2p<sup>1</sup><sub>y</sub>2p<sup>1</sup><sub>z</sub> kimidir, yəni azot atomunun cütləşməmiş spinə malik üç valent elektronu bir-birinə perpendikulyar olan üç atom orbitalında yerləşmişdir. Ona görə də, maksimal örtmə prinsipinə uyğun olaraq, NH<sub>3</sub> molekulu əmələ gələrkən N-H rəbitələri x, y və z oxları boyunca yaranmalı, yəni bu rəbitələr arasındakı HNH valent bucaqları 90° olmalıdır.

Deməli, NH<sub>3</sub> molekulu təpəsində azot atomu yerləşən üçbucaqlı piramida şəklində olmalıdır (şəkil 13.2)



Şəkil 13.2. NH<sub>3</sub> molekulunda elektron buludlarının bir-birini örtməsi sxemi

Təcrübələr göstərir ki, NH<sub>3</sub> molekulunda N-H rəbitələri arasındakı bucaq 107,3°-dir. Bu halda da valent bucaqlarının nəzəri və təcrübi qiymətləri arasında fərqin olması H<sub>2</sub>O molekulunda olduğu kimi izah edilə bilər. Qeyd edək ki, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> və SbH<sub>3</sub> molekulalarında rəbitələr arasındakı bucaqlar getdikcə kiçilərək, uyğun olaraq 93,3°, 91,8° və 91,3° olur.

Yuxarıda göstərilən misallara əsasən belə nəticə çıxarmaq olar ki, kənar amillərin təsirini nəzərə almadıqda p-orbitalların əmələ gətirdiyi kimyəvi rəbitələr bir-biri ilə 90° bucaq əmələ gətirməklə yönəlirlər.



### § 13.2. Atom orbitallarının hibridləşməsi

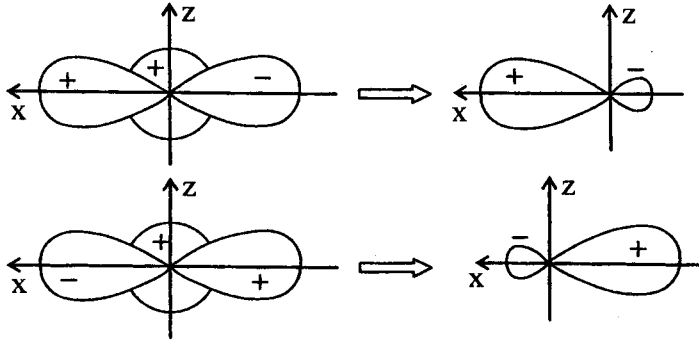
$H_2O$  və  $NH_3$  molekullarını nəzərdən keçirdikdə gördük ki, valent rabitələri metodunu tətbiq etməklə həmin molekulların fəza quruluşunu tapmaq mümkündür. Lakin karbon atomunun əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitələri nəzərdən keçirdikdə məsələ xeyli mürəkkəb şəkil alır. Məlumdur ki, əsas halda karbon atomunun elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^2$  kimidir, yəni bu halda onun cütləşməmiş spinə malik olan iki dənə valent elektronu vardır. Başqa sözlə, əsas halda karbon atomunun valentliyi ikidir. Lakin özünün bütün birləşmələrində o dördvalentlidir. Ona görə də belə hesab edilir ki, reaksiyaya girməmişdən qabaq karbon atomu elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^1 2p^3$  olan həyəcanlanmış hala keçir. Bu halda görüldüyü kimi, karbon atomunun cütləşməmiş spinə malik bir dənə  $s$ - və üç dənə  $p$ -valent elektronu vardır. Əgər karbon atomu bu həyəcanlanmış halda kimyəvi rabitələr əmələ gətirmiş olsaydı, onda VR metoduna görə, bu rabitələrdən üçü bir-biri ilə  $90^\circ$  bucaq əmələ gətirməklə yönəlməli ( $p$ -elektronlar) və  $s$ -elektron buludu sferik simmetrik olduğundan dördüncü rabitə ixtiyari istiqamətdə yaranmalıdır. Bundan başqa,  $p$ -orbitallar  $s$ -orbitallara nisbətən nüvədən daha uzağa yayıldığından, onların karbon atomu ilə rabitə əmələ gətirən atomların orbitalları ilə bir-birini örtməsi də çox olmalı və deməli,  $p$ -orbitalların əmələ gətirdiyi rabitələr daha möhkəm olmalıdır. Lakin, məlumdur ki, məsələn,  $CH_4$  metan molekulunda karbon atomunun əmələ gətirdiyi C-H rabitələrinin dördü də bir-birinə ekvivalent olub, tetraedrin mərkəzindən təpələrinə doğru yönəlmişdir, yəni bu rabitələr arasındakı bucaq  $109,5^\circ$ -dir. Deməli, karbon atomu rabitə əmələ gətirərkən onun valent orbitalları bir-birinə ekvivalent olmuşdur. Başqa sözlə, ekvivalent olmayan  $s$ - və  $p$ -valent orbitalları ekvivalent olan yeni növ orbitallara çevrilmişdir.

Bu faktın nəzəri izahını ilk dəfə Sleyter və Polinq verərək göstərmişlər ki, enerjiləri bir-birindən az fərqlənən müxtəlif orbitallar vasitəsilə kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsini öyrənərkən, həmin orbitalların müəyyən xətti kombinasiyasından düzəldilmiş və həmin sayda, lakin bir-birinə ekvivalent olan yeni orbitallara keçmək olar. Bu keçid orbitalların hibridləşməsi, həmin yeni orbitallar isə hibridləşmiş orbitallar adlanır. Deməli, kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə atom orbitallarının hibridləşməsi bir-birinə ekvivalent olmayan funksiyalar çoxluğundan bir-birinə ekvivalent olan funksiyalar çoxluğuna keçiddir. Bu keçid zamanı hər bir hibridləşmiş orbital hibridləşməmiş orbitalların xətti kombinasiyası şəklində göstərilir. Məsələn, karbon atomu dörd ekvivalent kimyəvi rabitə əmələ gətirdikdə onun hibridləşmiş orbitalları

$$\psi_i = a_i \psi_{2s} + b_i \psi_{2p_x} + c_i \psi_{2p_y} + d_i \psi_{2p_z} \quad (i = 1, 4) \quad (13.1)$$

ifadələri ilə təyin olunur.  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  və  $d_i$  əmsalları hibridləşmiş orbitalların ortanormallıq xassəsindən və digər xassələrindən istifadə etməklə təyin edilir. Bu əmsallar müsbət və ya mənfi ola bilər.

13.3 şəklində  $s$ - və  $p$ - orbitallardan hibridləşmiş orbitalın alınması sxemi göstərilmişdir. Görüldüyü kimi, hibridləşmiş orbital nüvədən bir tərəfdə böyük, digər tərəfdə isə kiçik ölçülərə malikdir. Hibridləşmiş orbitalın nüvədən bir tərəfə daha çox yayılan olması digər atomların orbitalları ilə onun örtmə-



Şəkil 13.3.  $s$ - və  $p$ -orbitallardan hibridləşmiş orbitalın alınması sxemi

sinin  $s$ - və  $p$ -orbitalların örtməsinə nisbətən böyük olmasını təmin edir. VR metodunun üçüncü əsas müddəsinə görə isə bu, daha möhkəm rabitənin yaranmasına səbəb olmalıdır. Deməli, hibridləşmə nəticəsində yaranan molekullar daha dayanıqlı olmalıdır. Bundan başqa, məlumdur ki, elektronlar bir-birini itələdiyi üçün çoxelektronlu atomlarda onlar bir-birindən mümkün qədər uzaqda yerləşməyə çalışırlar. Hibridləşmiş orbitallar hibridləşməmiş orbitallara nisbətən bu şərtə daha çox uyğundurlar.

İndi isə  $s$ - və  $p$ -orbitalların müxtəlif hibridləşmələrini nəzərdən keçirək.

### § 13.3. $sp^3$ - hibridləşmə

Bir dənə  $s$ - və üç dənə  $p$ -orbitalın iştirakı ilə baş verən hibridləşmə  $sp^3$  (es-pe üç) hibridləşmə adlanır. Bu hibridləşmə karbon atomunun iştirak etdiyi  $CH_4$  və  $CCl_4$ ,  $C(CH_3)_4$  və bir çox başqa birləşmələrin fəza quruluşunu izah etməyə imkan verir. Bu birləşmələrdə karbon atomunun əmələ gətirdiyi dörd dənə kimyəvi rabitə bir-birinə tamamilə ekvivalent olub, yalnız fəzada yönəlməsi ilə fərqlənir. Belə ki, həmin rabitələr bir-biri ilə  $109^{\circ}28'$  bucaq əmələ gətirməklə karbon atomundan başlayaraq yönəlirlər. Məlumdur ki, belə bucaqlar tetraedrin mərkəzindən onun təpələrinə doğru çəkilmiş düz xətt parçaları arasında yaranır. Ona görə də adətən deyirlər ki, yuxarıda göstərilən birləşmələrdə karbon atomunun valent istiqamətləri bir-biri ilə tetraedrik bucaqlar əmələ gətirirlər.

Almaz kristalında da hər bir karbon atomu dörd dənə qonşu karbon atomu ilə tetraedrik bucaqlar altında yönələn kovalent rabitələr yaradır.

Karbon atomunda  $2s$ - və  $2p$ -halların enerjilərinin bir-birindən az fərqləndiyini nəzərə almaqla onun belə valentliyinin nəzəri izahını vermək olar. Bunun üçün fərz etmək lazımdır ki, karbon atomunun valent halları elektron təbəqələrinin yenidən qurulması nəticəsində yaranır və  $1s^1 2s^1 2p^3$  konfigurasiyasına uyğun olaraq  $\psi_{2s}$ ,  $\psi_{2p_x}$ ,  $\psi_{2p_y}$  və  $\psi_{2p_z}$  kimi dörd dənə funksiyaya deyil, onların xətti kombinasiyasından düzəldilmiş və bir-birinə ortoqonal olan yeni,

hibridləşmiş orbitallara uyğun gətir (bax: (13.1)). Göstərmək olur ki, bu funksiyalar aşağıdakı kimidir:

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \\
 \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\
 \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\
 \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})
 \end{aligned}
 \tag{13.2}$$

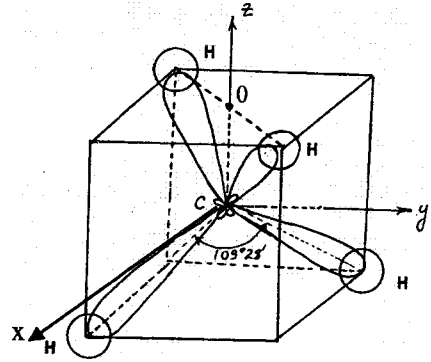
(13.2) funksiyaları tetraedrik orbitallar adlanır. İzolə olunmuş karbon atomunda  $2s^2$  və  $2p^2$  hallarında yerləşən dörd dənə xarici elektronun hər biri, karbon atomunun valent halında, (13.2) funksiyaları ilə təsvir olunan halda yerləşirlər. (13.2) ifadəsindəki  $\psi_1$  funksiyasının modulunun kvadratı  $x$ ,  $y$  və  $z$  koordinat oxlarının əmələ gətirdiyi oktantın diaqonalı istiqamətində maksimum qiymətə malik olur. Deməli,  $\psi_1$  halında yerləşən elektron, maksimal örtmə prinsipinə görə məhz bu istiqamətdə kimyəvi rabitə əmələ gətirməlidir.  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  və  $\psi_4$  funksiyaları üçün isə belə istiqamətlər, uyğun olaraq,  $x$ ,  $-y$ ,  $-z$ ;  $-x$ ,  $y$ ,  $-z$  və  $-x$ ,  $-y$ ,  $z$  oktantlarının diaqonalı boyunca olacaqdır.

Beləliklə, məlum olur ki,  $sp^3$ -hibridləşmə nəticəsində karbon atomunun əmələ gətirdiyi dörd dənə rabitə tetraedrik bucaqlar altında yönəlməlidir (şəkil 13.4).

Atom orbitalının bucaqdan asılı hissəsinin maksimal qiymətini Polinq bu atom orbitalının rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti adlandırmışdır. Hibridləşməmiş  $s$ - və  $p$ -orbitalların bucaqdan asılı hissəsi

$$\begin{aligned}
 \psi_s(\theta, \varphi) &= 1 \\
 \psi_{p_x}(\theta, \varphi) &= \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi \\
 \psi_{p_y}(\theta, \varphi) &= \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi \\
 \psi_{p_z}(\theta, \varphi) &= \sqrt{3} \cos \theta
 \end{aligned}
 \tag{13.3}$$

kimidir. Burada bütün orbitallar üçün eyni olan  $1/\sqrt{4\pi}$  vuruğu nəzərə alınmamışdır. Sinus və kosinus funksiyalarının maksimal qiymətinin 1 olduğunu nəzərə alsaq,  $s$ - və  $P_x, P_y, P_z$  orbitalların rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti



Şəkil 13.4. Metan molekulunda C-H rabitələrin yönəlməsi sxemi.

$$\begin{aligned} |\psi_{p_x}(\theta, \varphi)|_{\text{maks}} &= 1, \\ |\psi_{p_x}(\theta, \varphi)|_{\text{maks}} &= |\psi_{p_y}(\theta, \varphi)|_{\text{maks}} = |\psi_{p_z}(\theta, \varphi)|_{\text{maks}} = \sqrt{3} \approx 1,73 \end{aligned}$$

olar. Göründüyü kimi,  $s$ - və  $p$ -orbitalların rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti eyni deyildir.

İndi isə, məsələn, C-H<sub>1</sub> rabitəsini əmələ gətirən (şəkil 13.3) hibridləşmiş orbitalın rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətini hesablayaq.

Bu istiqamət üçün

$$\sin \varphi = \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}, \operatorname{tg} \theta = \frac{OH_1}{OC} = \sqrt{2}, \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}} = \frac{1}{\sqrt{3}}, \sin \theta = \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

olduğunu nəzərə alsaq,

$\psi_s(\theta, \varphi) = \psi_{p_x}(\theta, \varphi) = \psi_{p_y}(\theta, \varphi) = \psi_{p_z}(\theta, \varphi) = 1$  və  $\psi_1$  hibridləşmiş orbitalın rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti 2 olar. Eyni qayda ilə göstərmək olar ki,  $\psi_2$   $\psi_3$  və  $\psi_4$  hibridləşmiş orbitallarının da rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti 2-dir.

Deməli,  $s$ - orbital üçün rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti 1,  $p$ -orbital üçün 1,73 və hibridləşmiş orbital üçün isə 2-dir.

Valent orbitallarının hibridləşməsi təkcə karbon atomunda deyil, başqa atomlarda da baş verir. Məsələn, xarici elektron konfigurasiyası  $ns^2np^2$  olan silisium ( $n=3$ ), germanium ( $n=4$ ) və qalay ( $n=5$ ) atomlarında da dörd dənə tetraedrik valentlik müşahidə olunur.

Ümumiyyətlə isə, rabitə əmələ gətirən elektronların atomlarda enerjiləri az fərqlənən təbəqələrdə yerləşdiyi bütün hallarda hər dəfə atom orbitallarının hibridləşməsi anlayışından istifadə etmək zəruriyyəti meydana çıxır. Elektronların enerjiləri fərqlinin böyük olması hibridləşməyə mane olur.

Məlumdur ki, NH<sub>3</sub> və H<sub>2</sub>O molekullarında valent bucaqları, uyğun olaraq, HNH=107,3° və HOH=104,5°-dir, yəni tetraedrik bucaqlardan kiçikdir. Bunu necə izah etmək olar?

Hibridləşmə nəzəriyyəsinə görə bu molekulların mərkəzi atomları  $sp^3$ -hibridləşmədən alınmış hibridləşmiş valent orbitalları hesabına kimyəvi rabitələr əmələ gətirməlidir. Karbon atomunda dörd dənə  $sp^3$ -hibridləşmiş orbitala dörd dənə elektron düşür.



Bu isə metan molekulunda dörd dənə tetraedrik C-H rabitələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur (şəkil 13.5).

Azot atomunda dörd dənə  $sp^3$ -hibridləşmiş orbitala beş elektron düşür:



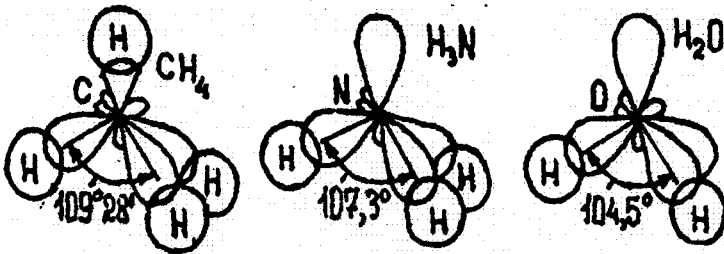
Deməli, bu orbitalların birində spinləri antiparalel olan iki elektron yerləşir və bu orbital kimyəvi rabitə əmələ gətirmir. Həmin orbitaldakı elektronlar rabitə əmələ gətirməyən elektron cütü adlanır. Beləliklə,  $\text{NH}_3$  molekulu əmələ gələrkən dörd dəne  $sp^3$ -hibridləşmiş orbitaldan üçü tetraedrik rabitələr əmələ gətirməli, dördüncü orbital isə tetraedrik təpələrindən birinə doğru yönəlməli və rabitə əmələ gətirməməlidir (şəkil 13.5).

Oksigen atomunda dörd dəne  $sp^3$ -hibridləşmiş orbitala altı elektron düşür:



Bu halda iki dəne rabitə əmələ gətirməyən elektron cütü iki hibridləşmiş orbitalı tutur. Digər iki hibridləşmiş orbitallar isə tetraedrik bucaqlar altında yönəlmiş kimyəvi rabitələr əmələ gətirməlidir (şəkil 13.5, b).

Lakin qeyd etdiyimiz kimi,  $\text{NH}_3$  və  $\text{H}_2\text{O}$  molekullarında valent bucaqları tetraedrik bucaqlardan kiçikdir. Hibridləşmə nəzəriyyəsi baxımından HEH valent bucağının  $\text{CH}_4$  ( $109,5^\circ$ )- $\text{H}_3\text{N}$  ( $107,5^\circ$ )- $\text{H}_2\text{O}$  ( $104,5^\circ$ ) sırası üzrə kiçilməsi aşağıdakı kimi izah oluna bilər. C-N-O sırası boyunca  $2s$ - və  $2p$ -orbitalların enerjiləri fərqi artır və bunun da nəticəsində həmin sıra boyunca hibridləşmə çətinləşir, yəni hibridləşmə zamanı  $2s$ -orbitalın iştirakı zəifləyir. Bu da valent bucağının kiçilməsinə və tədricən  $90^\circ$ -yə yaxınlaşmasına səbəb olur.



Şəkil 13.5.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_3\text{N}$  və  $\text{H}_2\text{O}$  molekullarında atom orbitallarının bir-birini örtməsi

### § 13.4. $sp^2$ -hibridləşmə

Adından görüldüyü kimi,  $sp^2$ -hibridləşmədə bir dəne  $s$ - və iki dəne  $p$ -orbital (məsələn,  $p_x$ - və  $p_y$ -orbitallar) iştirak edir. Bu hibridləşmə, məsələn, bor atomunun birləşmələri əmələ gələrkən özünü göstərir. Belə ki, bor atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^1$  kimidir. Kimyəvi reaksiya zamanı bor atomu həyəcanlanır və  $1s^2 2s^1 2p^2$  konfigurasiyalı hala keçir. Bu həyəcanlanmış halda olan  $2s$ - və  $2p$ -valent orbitalları, hibridləşmə nəticəsində, yeni, bir-birinə ekvivalent olan üç dəne orbitala keçir:

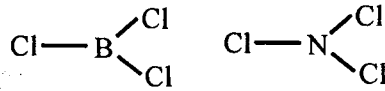
$$\psi_I = a_i \psi_s + b_i \psi_{p_x} + c_i \psi_{p_y} \quad (I = 1, 2, 3) \quad (13.4)$$

Müəyyən edilmişdir ki,

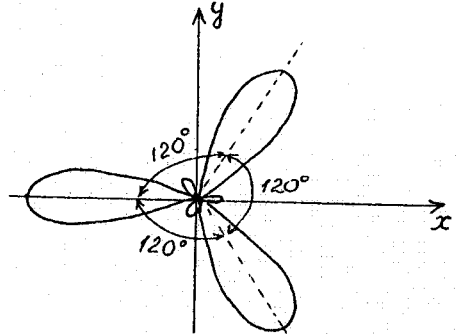
$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \sqrt{2} \psi_{p_x}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2} \psi_s - \psi_{p_x} + \sqrt{3} \psi_{p_y}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2} \psi_s - \psi_{p_x} - \sqrt{3} \psi_{p_y}) \end{aligned} \quad (13.5)$$

Bu hibridləşmiş funksiyaların modulunun kvadratı bir müstəvi üzərində bir-biri ilə  $120^\circ$  bucaq əmələ gətirən istiqamətlərdə maksimum olur. Başqa sözlə, maksimal örtmə prinsipinə görə, həmin hibridləşmiş orbitaların iştirakı ilə əmələ gələn üç dənə kimyəvi rabitə eyni müstəvi üzərində yerləşməli və onlar arasındakı bucaq isə  $120^\circ$  olmalıdır (şəkil 13.6). Doğrudan da, təcrübələr göstərir ki, borun  $BX_3$  (X - hidrogen, halogen ola bilər),  $B(CH_3)_3$  - trimetilbor,  $B(OH)_3$  - bor turşusu və s. kimi birləşmələri müstəvi quruluşa malikdir, həmin birləşmələrdə bor atomunun əmələ gətirdiyi hər üç rabitənin uzunluğu eynidir və bu rabitələr bir-birinə nəzərən  $120^\circ$  bucaq altında yerləşmişlər.

Qeyd edək ki, bu nəticə klassik kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə nisbətən kvant mexanikası təsəvvürlərinin üstünlüyünü bir daha əyani şəkildə sübut edir. Belə ki, klassik kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi baxımından, məsələn,



birləşmələrindəki rabitələr arasında heç bir keyfiyyət fərqi yoxdur. Lakin kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq hibridləşmə nəzəriyyəindən istifadə etdikdə məlum olur ki,  $BCl_3$  molekulu müstəvi quruluşa malik olduğu halda,  $NCl_3$  molekulu üçbucaqlı piramida şəklində olmalı və azot atomu bu piramidanın təpəsində yerləşməlidir. Məhz buna görə də həmin molekullar polyarlığına görə bir-birindən fərqlənir. Belə ki,  $BCl_3$  molekulunun dipol momenti sifra bərabərdir, yəni 0, qeyri-polyardır,  $NCl_3$  molekulu isə polyardır.



Şəkil 13.6.  $sp^2$  - hibridləşmə zamanı elektron buludlarının yerləşməsi

### § 13.5. *sp*-hibridləşmə

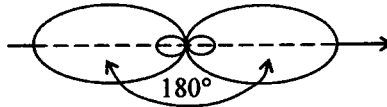
*sp*-hibridləşmədə iki dənə valent orbitalı – bir dənə – *s* və bir dənə *p*-orbital (məsələn,  $P_z$ ) iştirak edir. Bu hibridləşmə, məsələn, berillium, sink, kadmium, civə və s. atomlarının kimyəvi birləşmələri əmələ gələrkən baş verir. Bu atomların hamısının əsas halında xarici elektron təbəqəsi *s*-təbəqədir və həmin təbəqədə spinləri antiparalel olan cütləşmiş iki elektron yerləşir. Məsələn, Be atomu üçün əsas halın elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2$  kimidir. Kimyəvi reaksiyalar zamanı həyəcanlanma nəticəsində xarici *s*-təbəqəsindəki elektronlardan biri növbəti *p*-təbəqəsinə keçir və nəticədə atom cütləşməmiş iki valent elektronuna malik olur:  $1s^2 2s^1 2p^1$ . Kimyəvi rabitələr əmələ gələrkən isə bir-birinə ekvivalent olmayan bu valent orbitalları, hibridləşmə nəticəsində bir-birinə ekvivalent olan iki dənə hibridləşmiş orbitala çevrilir.

$$\psi_i = a\psi_s + b\psi_{p_z} \quad (i = 1, 2) \quad (13.6)$$

Müəyyən edilmişdir ki,

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_z}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_z}) \end{aligned} \quad (13.7)$$

olmalıdır.  $\psi_1$  orbitalına uyğun elektron buludunun maksimumu *Z* oxu boyunca,  $\psi_2$  orbitalı üçün isə *z* oxunun əksi istiqamətindədir, yəni bu orbitalların əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitələr, maksimal örtmə prinsipinə görə, eyni bir düz xətt boyunca, aralarındakı bucaq  $180^\circ$  olmaqla, yerləşməlidir (şəkil 13.1). Doğrudan da, təcrübələr göstərir ki,  $BeX_2$ ,  $ZnX_2$ ,  $CdX_2$ ,  $HgX_2$  (*X*-halogenidir) molekulları xətti molekullardır və bu molekullarda metal atomunun halogen atomu ilə əmələ gətirdiyi hər iki rabitənin uzunluğu eynidir.



Şəkil 13.7. *sp*-hibridləşmə zamanı elektron buludlarının yerləşməsi

Qeyd edək ki, bir çox hallarda, məsələn, kompleks birləşmələr əmələ gələrkən, hibridləşmədə təkcə *s*- və *p*-orbitallar deyil, həm də *d*-orbitallar iştirak edir.

13.1 cədvəlində bəzi hibridləşmə növləri və onlara uyğun fəza quruluşları göstərilmişdir. Bu cədvəlin sonuncu sütununda isə uyğun hibridləşmənin baş verə biləcəyi kompleks əmələ gətirən ionlar göstərilmişdir.

## Hibridləşmə növləri və onlara uyğun fəza quruluşları

Hibridləşmə	Fəza quruluşu	İonlar
$sp$	xətti	$Ag^+$ , $Hg^{2+}$
$sp^3$	tetraedrik	$Al^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ti^{3+}$ , $Ni^{2+}$
$sp^3d$	müstəvi kvadratik	$Pt^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Au^{3+}$
$sp^1d^2$	oktaedrik	$Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pd^{4+}$ , $Pt^{4+}$

## § 13.6. Atomun valent halı

Kimyəvi rabitələr yaranarkən molekulda atomun halı izolə olunmuş atomun əsas halından kəskin fərqlənir. Molekul daxilində atomun halı bu atomun valent halı adlanır.

Atomun valent halı anlayışını ilk dəfə Van-Flek daxil etmişdir.

Misal olaraq metan molekulunda ( $CH_4$ ) karbon atomunun valent halını nəzərdən keçirək. Fərz edək ki, hidrogen atomlarının dördünü də metan molekulundan qoparıb uzaqlaşdırmaq və bu zaman C-H rabitələrinin elektron buludlarının formasını və fəzada yönəlməsini saxlamaq mümkün olmuşdur. Karbon atomunun bu əməliyyat nəticəsində alınmış halı onun metan molekulunda valent halı olacaqdır. Başqa sözlə, bu valent halında karbon atomunun valent orbitalları  $sp^3$ -hibridləşmədən alınmış və fəzada bir-birinə nəzərən tetraedrik bucaqlar altında yönəlmiş hibridləşmiş orbitallar olacaqdır.

Kimyəvi rabitələr yaranarkən hidrogen atomları karbon atomuna bir-birindən asılı olmayaraq yaxınlaşır və ona görə də onlarda elektronların spinləri ixtiyari cür yönəlmiş ola bilər. Məhz buna görə də valent halında atomun valent elektronlarının spinlərinin düzülüşü, izolə olunmuş atomda Hund qaydasına görə paralel düzülüşdən fərqli olaraq, təsadüfi xarakter daşıyır. Məhz buna görə də atomun valent halı spektroskopik hal olmayıb hipotetik haldır. Sistemin spektroskopik üsullarla müşahidə oluna bilən stasionar halına spektroskopik hal deyilir.

Müəyyən edilmişdir ki, atomun valent halının dalğa funksiyası və enerjisi sərbəst atomun xarakteristikalarına əsasən hesablanı bilər. Çoxlu sayda atomların valent hallarının enerjiləri və dalğa funksiyaları Malligen və başqaları tərəfindən hesablanmışdır.

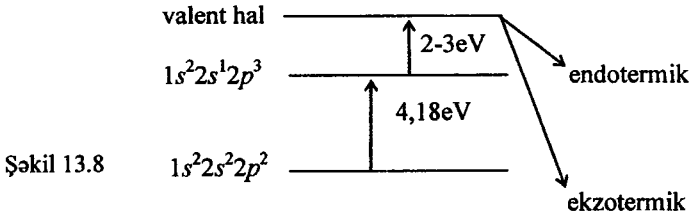
Kimyəvi rabitələr əmələ gələrkən, əksər hallarda, sərbəst atomun əsas halının elektron konfigurasiyası dəyişir.

Məsələn, karbon atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^2$  kimidir, yəni əsas halda karbon atomunun valentliyi iki olmalıdır. Lakin məlumdur ki, özünün bütün birləşmələrində karbon atomu dörd valentli atom kimi iştirak edir. Ona görə də, məsələn,  $CH_4$  molekulunda kovalent rabitənin yaranması üçün karbon atomu elə hala keçməlidir ki, bu halda onun cütləşməmiş spinə malik dörd valent elektronu olsun. Beləliklə, karbon atomu həyəcənlanaraq  $1s^2 2s^1 2p^3$  halına keçməlidir. Müəyyən edilmişdir ki, bunun üçün



təqribən 4,18 eV həyəcanlaşma enerjisi lazımdır. Lakin bu həyəcanlaşmış halda valent orbitalları bir-birinə ekvivalent olmadığından, atom orbitallarının hibridləşməsi nəticəsində, karbon atomu valent halına keçir və kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsi enerjinin kəskin azalmasına səbəb olur. Əgər bu zaman ayrılan enerji udulan enerjiden mütləq qiymətə azdırsa, reaksiya– endotermik, çoxdursa – ekzotermik adlanır.

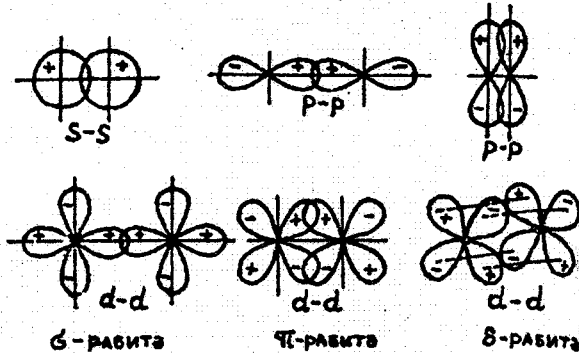
Deyilənləri sxematik şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar (şəkil 13.8).



### § 13.7. $\sigma$ -, $\pi$ - və $\delta$ -rabitələr

Məlumdur ki, atomlarda elektron buludlarının forması müxtəlifdir. Ona görə də atomlar arasında kimyəvi rabitələr əmələ gələrkən elektron buludlarının bir-birini örtməsi də müxtəlif olur. Elektron buludlarının bir-birini örtməsi qaydasından və kimyəvi rabitənin elektron buludunun simmetriyasından asılı olaraq  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələr əmələ gəlir (şəkil 13.9).

Elektron buludlarının atomları birləşdirən düz xətt boyunca bir-birini örtməsi nəticəsində yaranan rabitə  $\sigma$ -rabitə adlanır.  $\sigma$ -rabitənin elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malikdir.



Şəkil 13.9.  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələr əmələ gələrkən elektron buludlarının bir-birini örtməsi sxemi

Elektron buludlarının atomları birləşdirən düz xəttin hər iki tərəfində bir-birini örtməsi nəticəsində yaranan rabitə  $\pi$ -rabitə adlanır.  $\pi$ -rabitənin elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malik deyildir.

Rabitə əmələ gətirən atomların bir-birinə paralel müstəvilərdə yerləşmiş  $d$ -elektron buludlarının dörd ləçəyinin bir-birini örtməsi nəticəsində yaranan rabitə  $\delta$ -rabitə adlanır.

$\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələri əmələ gətirən elektronlar çox zaman, uyğun olaraq,  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -elektronlar adlanır.

Simmetriya xassələrinə əsasən aydın olur ki,  $s$ -orbitallar yalnız  $\sigma$ -rabitələrin,  $p$ -orbitallar həm  $\sigma$ -, həm də  $\pi$ -rabitələrin,  $d$ -orbitallar isə  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edə bilər.  $f$ -orbitalların bir-birini örtməsi daha mürəkkəb xarakterlidir.

$\sigma$ -rabitə əmələ gətirən orbitalların bir-birini maksimum örtməsi atomları birləşdirən düz xətt boyunca baş verir.  $s$ -elektron buludları istisna olmaqla,  $p$ -,  $d$ - və  $f$ -elektron buludları fəzada müəyyən istiqamətdə yönəldiyindən onların iştirakı ilə əmələ gələn kimyəvi rabitələr də fəzada istiqamətlənmiş olacaqdır. Məsələn, bildiyimiz kimi, qantel şəkilli  $p$ -orbitallar atomda bir-birinə perpendikulyar istiqamətdə yerləşdiyindən, onların əmələ gətirdiyi rabitələr arasındakı bucaq da  $90^\circ$  olmalıdır. Beləliklə,  $\sigma$ -rabitələrin fəzada yerləşməsi molekulların fəza quruluşunu müəyyən edir.

Beləliklə, kvant mexikanası molekulların fəza quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir və kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir.

### § 13.8. $AB_n$ tipli molekulların fəza quruluşu

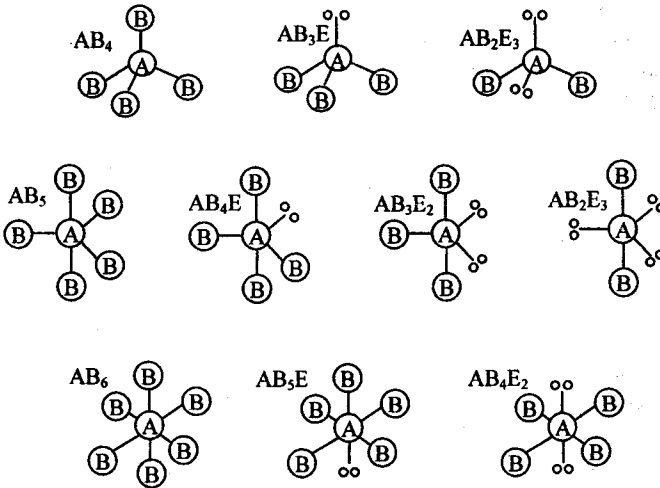
Məlumdur ki, molekulların fəza quruluşu  $\sigma$ -rabitələrin fəzada yerləşməsi ilə müəyyən olunur. Ümumiyyətlə isə, molekulların fəza quruluşunu lokallaşmış elektron cütləri nəzəriyyəsinə əsasən müəyyən etmək olar. Bu nəzəriyyəyə görə rabitələrin və mərkəzi atomun ətrafında liqandların yerləşməsi onun elektron cütlərinin (o cümlədən rabitə əmələ gətirməyən, yəni bölünməz elektron cütlərinin) sayı ilə müəyyən olunur. Həm də belə hesab olunur ki, bu elektron cütləri mümkün qədər bir-birindən uzaqda yerləşsin, yəni orbitallar arası qarşılıqlı təsir minimum olsun.

$AB_n$  tipli molekullar üçün mərkəzi atomun lokallaşmış elektron cütlərinin sayı və fəza quruluşu 13.2 cədvəlində və 13.10 şəklində verilmişdir. Lokallaşmış elektron cütləri nəzəriyyəsinə əsasən göstərmək olar ki,  $CH_4$ ,  $H_3N$  və  $H_2O$  molekulları, uyğun olaraq,  $AB_4$ ,  $AB_3E$  və  $AB_2E_2$  (burada  $E$  – rabitə əmələ gətirməyən elektron cütüdür) tiplərinə mənsubdur.  $CH_4$  molekulu mərkəzində karbon atomu yerləşən düzgün tetraedr (şəkil 13.10a) formasındadır.  $H_3N$  molekulunda tetraedrin təpələrindən biri bölünməz elektron cütünə məxsusdur və ona görə də molekul triqonal piramida formasındadır (şəkil 13.10,b).  $H_2O$  molekulunda tetraedrin təpələrindən ikisi elektron cütləri tərəfindən tutulmuş və ona görə də molekul bucaq ( $V$ -şəkilli) formasındadır (13.10,v).

Rabitə əmələ gətirən elektron cütü (iki atom arasında lokallaşmışdır) rabitə əmələ gətirməyən elektron cütünə nisbətən daha az yer tutur. Məhz buna görə də rabitə əmələ gətirməyən elektron cütləri arasında itələmə daha çox, rabitə əmələ gətirən və gətirməyən elektron cütləri arasında bir qədər az, rabitə

**AB<sub>n</sub> molekullarında mərkəzi atomun lokallaşmış elektron cütlərinin sayı və molekulun fəza quruluşu**

A atomunun σ-elektron cütləri			Molekulun həndəsi forması və tərkibi	Misallar
2	xətti	2 0	xətti AB <sub>2</sub>	BeH <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub>
3	üçbucaq	3 0	Müstəvi üçbucaq AB <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>
		2 1	Bucaq AB <sub>2</sub> E	SnCl <sub>2</sub>
4	Tetraedrik	4 0	Tetraedr AB <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub>
		3 1	Triqonal piramida AB <sub>3</sub> E	NH <sub>3</sub> , NF <sub>3</sub>
		2 2	Bucaq AB <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, F <sub>2</sub> O
5	Triqonal bipiramida	5 0	Triqonal bipiramida AB <sub>5</sub>	PCl <sub>5</sub>
		4 1	Düzgün olmayan tetraedr	SF <sub>4</sub>
		3 2	AB <sub>4</sub> E	ClF <sub>3</sub>
		2 3	T-şəkilli AB <sub>3</sub> E <sub>2</sub> Xətti AB <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	XeF <sub>2</sub> , IF <sub>2</sub> <sup>-</sup>
6	Oktaedr	6 0	Oktaedr AB <sub>6</sub>	SF <sub>6</sub> ,
		5 1	Kvadrat piramida AB <sub>5</sub> E	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , IF <sub>5</sub> , SbF <sub>5</sub> <sup>2-</sup>
		4 2	Müstəvi kvadrat AB <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	XeF <sub>4</sub> , ICl <sub>4</sub>
7	Pentaqonal bipiramida	7 0	Pentaqonal bipiramida AB <sub>7</sub>	IF <sub>7</sub>
		6 1	Düzgün olmayan oktaedr AB <sub>6</sub> E	XeF <sub>6</sub>



Şəkil 13.10. Mərkəzi atomun rabitə əmələ gətirməyən (bölünməz) elektron cütlərinin (E) molekulun fəza quruluşuna təsiri. a – tetraedr; b – triqonal piramida; v – bucaq forması; q – triqonal bipiramida; d – təhrif olunmuş tetraedr; e – T-forma; j – xətti forma; z – oktaedr; i – tetraqonal piramida; k – kvadrat

əmələ gətirən elektron cütləri arasında isə daha az olur. Bu mənada  $\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  sırası boyunca HEH valent bucaqlarının kiçilməsi ( $109,5^\circ - 107,3^\circ - 104,5^\circ$ ) rəhbət əmələ gətirməyən elektron cütlərinin sayının artması ilə izah oluna bilər.

Lokallaşmış elektron cütləri nəzəriyyəsinin köməyi ilə göstərmək olar ki, mərkəzi A atomunun beş dənə  $\sigma$  - elektron cütü olduqda triqonal bipiramida  $\text{AB}_5$  (şəkil 13.10, q), təhrif olunmuş tetraedr  $\text{AB}_4\text{E}$  (şəkil 13.10, j)  $\text{AB}_n$  molekullar əmələ gələ bilər.

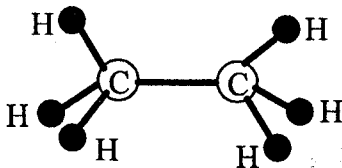
Mərkəzi A atomunun altı  $\sigma$  - elektron cütü varsa  $\text{AB}_6$ ,  $\text{AB}_5\text{E}$  və  $\text{AB}_4\text{E}_2$  tərkibli molekullar əmələ gələ bilər ki, bunlar da uyğun olaraq, oktaedr (şəkil 13.10, k) formasındadır.

### § 13.9. Bir -, iki- və üçqat rabitələr

Molekullarda kimyəvi rabitələr bir-, iki- və üçqat ola bilər. Əvvəlcədən qeyd edək ki, birqat rabitələr  $\sigma$  - rabitələridir. İki- və üçqat rabitələr isə  $\sigma$  - rabitələrə  $\pi$  və  $\delta$  - rabitələrin də əlavə olunması sayəsində yaranır.

Misal olaraq,  $\text{N}_2$  molekulunda kimyəvi rabitələri nəzərdən keçirmək məqsədəuyğundur. Məlumdur ki, azot atomunun əsas halında  $1s^2 2s^2 2p^3$  bir-birinə perpendikulyar yerləşən və x-, y-, z- oxları boyunca yönələn üç dənə p-valent orbitalı vardır. Fərz edək ki, iki dənə azot atomu z oxu boyunca bir-birinə yaxınlaşır. Onda həmin atomlar bir-birinə kifayət qədər yaxınlaşdıqda onların  $2p_z$ -orbitaları bir-birini örtərək elektron buludu nüvələri birləşdirən düz xəttə nəzərən aksial simmetriyaya malik olan kimyəvi rabitə, yəni  $\sigma$  - rabitə əmələ gətirəcəkdir. Bu zaman azot atomlarının  $2p_x$  və  $2p_y$ - valent orbitaları da bir-birini yandan örtərək daha iki əlavə rabitə əmələ gətirəcəkdir ki, bu rabitələrdə atom orbitaları nüvələri birləşdirən düz xəttin hər iki tərəfində bir-birini örtəcəkdir. Başqa sözlə, həmin rabitələr  $\pi$ -rabitələr olacaqdır. Beləliklə, azot molekulunda kimyəvi rabitə üçqatdır. Lakin bu rabitələr eyni deyildir: onlardan biri  $\sigma$  -, digər ikisi isə  $\pi$ -rabitədir.

İndi isə karbon atomunun bəzi birləşmələrində kimyəvi rabitələri nəzərdən keçirək.



Şəkil 13.11

13.11 şəklində etan molekulunun ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) quruluş sxemi göstərilmişdir. Bu molekulda hər bir karbon atomunun yaratdığı dörd rabitə  $sp^3$ -hibridləşmədən alınmış və tetraedrik bucaqlar altında yönəlmiş hibridləşmiş orbitalar vasitəsilə yaranır.

$\text{C}_2\text{H}_6$  molekulunda bütün kimyəvi rabitələr bir-qatdır, yəni  $\sigma$  - rabitələrdir.

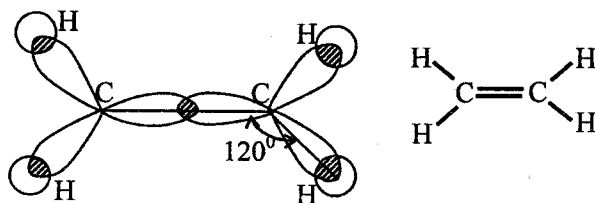
Məlumdur ki,  $\sigma$  - rabitənin elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malikdir. Bu isə o deməkdir ki, atomlardan birini rabitə xətti ətrafında ixtiyari bucaq qədər fırlatdıqda  $\sigma$  - rabitənin elektron buludunun paylanması dəyişmir, yəni bu zaman  $\sigma$  - rabitə qırılmaz və deformasiya olun-

mur. Bu isə o deməkdir ki, etan molekulunda C-C rabitə xətti ətrafında sərbəst fırlanma mövcud olmalı və etan molekulunun törəmələrində, həm də karbon atomları arasında birqat rabitələr olan, digər üzvü birləşmələrdə sis- və trans-izomerlik mövcud olmalıdır. Beləliklə, kimyada çoxdan məlum olan bu fakt nəzəri yolla bir daha təsdiq olunur.

İndi isə etilen  $C_2H_4$  molekulunda kimyəvi rabitəni nəzərdən keçirək. Bu molekul əmələ gələrkən karbon atomlarında  $sp^2$  hibridləşmə baş verir. Belə ki, karbon atomunun  $1s^2 2s^1 2p^3$  həyəcanlanmış halında dörd valent orbitallarından üçü, yəni bir dənə  $s$ -və iki dənə  $p$  (məsələn,  $p_x$ - və  $p_y$ -) orbital hibridləşmədə iştirak edir, üçüncü  $p$  orbital (yəni,  $p_z$ -) isə hibridləşməmiş qalır. Başqa sözlə, etilen molekulunda kimyəvi rabitələr karbon atomlarının aşağıdakı valent orbitalları vasitəsilə yaranır (bax: 13.5):

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} + \sqrt{2}\psi_{2p_x}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \sqrt{3}\psi_{2p_y}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \sqrt{3}\psi_{2p_y}) \\ \psi_4 &= \psi_{2p_z}\end{aligned}\quad (13.7)$$

Məlumdur ki,  $sp^2$ -hibridləşmədən alınmış orbitallar eyni bir müstəvi üzərində bir-biri ilə  $120^\circ$  bucaq əmələ gətirməklə yerləşir. Bu orbitallar üç dənə  $\sigma$ -rabitə, yəni bir dənə C-C və iki dənə C-H rabitələri əmələ gətirir. Təcrübi faktlar göstərir ki, etilen molekulunu, doğrudan da müstəvi molekuldur. Karbon atomlarının hibridləşməmiş 2  $p_z$ -orbitalları bir-birini yandan örtərək C-C  $\pi$ -rabitəsini əmələ gətirir. Müxtəlif rabitələrdə iştirak edən elektronların bir-birindən mümkün qədər uzaqda yerləşməsinə və maksimal örtmə prinsipinə görə  $\pi$ -rabitə  $\sigma$ -rabitələrin yerləşdiyi müstəviyə perpendikulyar olan müstəvidə yerləşməlidir (şəkil. 13.2).

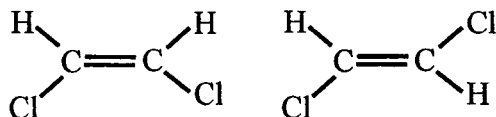


Şəkil 13.12. Etilen molekulunun quruluş sxemi

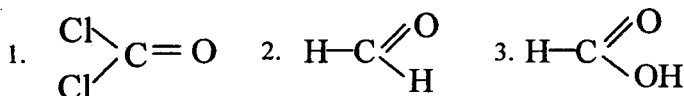
Beləliklə, etilen molekulunda karbon atomları arasındakı iki rabitə eyni deyildir: onlardan biri  $\sigma$ -, digəri isə  $\pi$ -rabitədir. Üzvü birləşmələrdə ikiqat rabitələrdə elektron buludlarının örtməsi  $\sigma$ -rabitələrdəkinə nisbətən azdır və həm də  $\pi$ -rabitədə elektron buludunun sıxlığı çox olan zona nüvələrdən uzaqda yerləşir. Buna görə də  $\pi$ -rabitə  $\sigma$ -rabitəyə nisbətən zəif olmalıdır. Deməli, C=C ikiqat rabitəsinin enerjisi C-C rabitənin enerjisindən iki dəfə çox

deyildir. Bu isə o deməkdir ki, ikiqat rabitədən iki dənə bir qat  $\sigma$  - rabitənin əmələ gəlməsi enerji baxımından əlverişlidir. İkiqat rabitələri olan üzvi birləşmələrin doymamış olması məhz bununla əlaqədardır.

$\pi$  - rabitənin elektron buludu  $\sigma$  - rabitədən fərqli olaraq, rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malik deyildir. Ona görə də karbon atomlarından birinin rabitə xətti ətrafında fırlanması elektron buludlarının konfigurasiyasının dəyişməsinə səbəb olur. Məsələn, 13.12 şəklindən görüldüyü kimi,  $90^\circ$  bucaq qədər belə fırlanma nəticəsində  $\sigma$  - rabitə dəyişmir.  $\pi$  - rabitə isə qırılır. Lakin  $\pi$  rabitənin qırılması üçün xeyli enerji tələb olunur və ona görə də  $C_2H_4$  molekulunda C-C rabitə xətti ətrafında sərbəst fırlanma mövcud olmamalıdır. Etilen molekulunun birləşmələrinin *sis*- və *trans*-izomerlərinin olması məhz bununla izah edilir. Digər tərəfdən, molekula göstərilən energetik təsir güclü olduqda (məsələn, maddənin qızdırılması)  $\pi$  - rabitə qırıla bilər və karbon atomlarından birinin C-C rabitə xətti ətrafında  $180^\circ$  fırlanmasından sonra ikinci dəfə  $\pi$ -rabitə yarana bilər. Bunun nəticəsində *sis*-izomer *trans*-izomərə çevrilə bilər. Məsələn, *sis*-izomer-malein turşusu qızdırıldıqda *trans*-izomərə – fumar turşusuna çevrilir:



Qeyd edək ki, etilen molekulunun fəza quruluşunu, yəni bu molekulda kimyəvi rabitələrin yönəlməsini müəyyən edən  $sp^2$ - hibridləşmə karbon atomunun digər üç atom və ya qrupla rabitə əmələ gətirdiyi molekularda da baş verir. Məsələn,



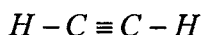
1. karbon xlor oksidi (fosgen)
2. qarışqa aldehidi
3. Qarışqa turşusu

birləşmələrində karbon atomunun əmələ gətirdiyi rabitələr bir müstəvi üzərində yerləşir və onlar arasındakı bucaq  $120^\circ$ -yə yaxındır.

Karbon atomları arasında üçqat rabitə də mümkündür. Belə rabitə, məsələn, asetilen  $C_2H_2$  molekulunda əmələ gəlir. Bu halda karbon atomunun  $1s^2 2s^1 2p^3$  həyəcanlanmış halında olan dörd valent orbitalından yalnız ikisi-bir dənə  $2s$ - və bir dənə də  $2p$ - (məsələn,  $2p_x$ -) orbital  $sp$ - hibridləşmədə iştirak edir. Digər iki dənə  $2p$ - orbitallar ( $2p_y$ - və  $2p_z$ -) isə hibridləşmiş qalır. Deməli, asetilen molekulunda kimyəvi rabitələr karbon atomlarının aşağıdakı valent orbitalları vasitəsilə yaranır:

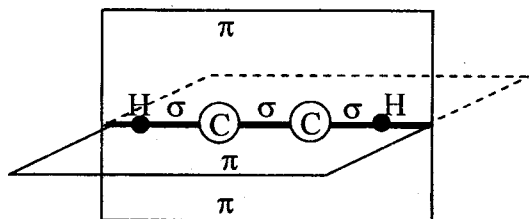
$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2px}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2px}) \\ \psi_3 &= \psi_{2py} \\ \psi_4 &= \psi_{2pz}\end{aligned}\tag{13.8}$$

Məlumdur ki, sp-hibridləşmədən alınan  $\psi_1$  və  $\psi_2$  hibridləşmiş orbitalları bir düz xətt boyunca, aralarındakı bucaq  $180^\circ$  olmaqla, yerləşir. Bu orbitallar iki dəfə  $\sigma$  - rəbitə, yəni C-C və C-H rəbitələrini əmələ gətirirlər. Karbon atomlarının hibridləşməmiş digər  $2p_y$  və  $2p_z$  orbitalları isə bir-birinə perpendikulyar müstəvilərdə yerləşirlər. Bu orbitalların bir-birini yandan örtməsi sayəsində, əlavə olaraq, daha iki dəfə C-C rəbitəsi yaranır ki, bunlar da  $\pi$  - rəbitələrdir (şəkil 13.13). Deməli, asetilen molekulunda karbon atomları arasındakı üçqat rəbitənin biri  $\sigma$ , digər ikisi isə  $\pi$ -rəbitədir.



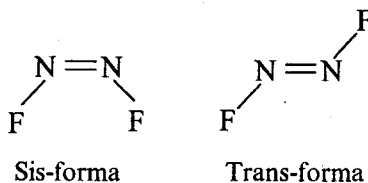
Maksimal örtmə prinsipinə əsasən aydın olur ki,  $C_2H_2$  molekulu xətti molekul olmalıdır.

Karbon atomlarının üçqat rəbitədə iştirak etməyən valent orbitalları bir-birinə nəzərən  $180^\circ$  bucaq altında yönəldiyi üçün, karbon atomları arasında ikiqat rəbitələr olan birləşmələrdən fərqli olaraq, karbon atomunun üçqat rəbitəli birləşmələri üçün *cis*- və *trans* - izomerlərin olması mümkün deyildir.



Şəkil 13.13. Asetilen  $C_2H_2$  molekulunda elektron buludlarının bir-birini örtməsi

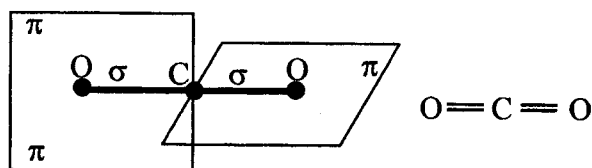
Lakin, bu o demək deyildir ki, ümumiyyətlə,  $A_2B_2$  formalı birləşmələr üçün *cis*- və *trans*- izomerlik ola bilməz. Bu, birinci növbədə, kimyəvi rəbitənin təbiətindən asılıdır. Məsələn, diftordiazin  $N_2F_2$  molekulu üçün iki izomer forma vardır:



Baxılan halda molekul qeyri-xəttidir və azot atomları arasında rabitə ikiqatdır; belə rabitə ətrafında isə sərbəst fırlanma mümkün olmur. Məhz bu amillər nəticəsində *sis-* və *trans-*izomerlər mövcud olur.

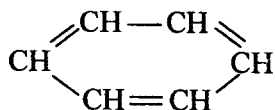
Asetilen molekulunda *sp*-hibridləşmiş orbitalların yaratdığı C-H rabitələri, öz xassələrinə görə, doymuş karbohidrogenlərdə *sp*<sup>3</sup>-hibridləşmiş orbitalların yaratdığı C-H rabitələrdən fərqlənir. Belə ki, asetilen molekulunda hidrogen asanlıqla metal ilə əvəz oluna bilər. Məsələn, asetileni Cu<sup>+</sup>ionu olan məhlullardan buraxdıqda mis asetilid Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> çöküntüsü alınır.

*sp*-hibridləşmə həm də karbon 2-oksidi CO<sub>2</sub> molekulunu əmələ gələrkən baş verir (şəkil 13.14). Belə ki, bu molekul əmələ gələrkən karbon atomunun *sp*-hibridləşmədən alınmış orbitalları oksigen atomlarının orbitalları ilə iki dəfə O-C σ-rabitəsi əmələ gətirir. Karbon atomunun hibridləşməmiş iki orbitalının hər biri isə bir dəfə oksigen atomu ilə π-rabitə əmələ gətirir. Beləliklə, məlum olur ki, CO<sub>2</sub> molekulunu da xətti molekuldur.



Şəkil 13.14. CO<sub>2</sub> molekulunda kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsi sxemi

Benzol molekulunda xüsusi növ kimyəvi rabitə mövcuddur:



Belə ki, bu molekulda hər bir karbon atomu üç dəfə qonşu atomla - bir dəfə hidrogen H və iki dəfə karbon C atomu ilə birləşir. Karbon atomunun üç dəfə atomla birləşdiyi hallarda (məsələn, etilen molekulunda) olduğu kimi, bu halda da *sp*<sup>3</sup>-hibridləşmə baş verir. Bu hibridləşmədən alınan üç dəfə hibridləşmiş orbital üç dəfə σ-rabitə - iki dəfə C-C və bir dəfə C-H rabitələri əmələ gətirir ki, onlar da bir müstəvi üzərində yerləşir və bir-birinə nəzərə alın 120° bucaq altında yönəlir. Buradan aydın olur ki, benzol molekulunu düzgün müstəvi altıbucaqlı şəkildə olmalıdır. Karbon atomlarının hibridləşməmiş *p*-valent orbitalları isə, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> etilen molekulunda olduğu kimi, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> benzol molekulunun müstəvisinə perpendikulyar yerləşir. Nəticədə hər bir belə *p*-orbital qonşu karbon atomlarının *p*-orbitalları ilə yan tərəflərdən örtülür. Məlumdur ki, iki atomun orbitalları bir-birini örtürsə, elektronlar hər iki atomun yaxınlığında ola bilər. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> molekulunda bütün *p*-orbitallar bir-birini örtüyündən bu molekulda hər bir *p*-elektron istənilən karbon atomunun ətrafında ola bilər. Başqa sözlə, benzol molekulunda π-rabitələr bütün karbon atomları arasında eynidir. Ona görə də benzol molekulunda π-rabitə əmələ gətirən üç elektron

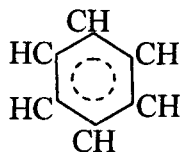


cütündən hər hansı bir cütün məhz hansı karbon atomlarına aid olduğunu müəyyən etmək mümkün deyildir, yəni benzol molekulunda  $\pi$ -rabitələr lokallaşmamışlar. Bu, o deməkdir ki, çox alçaq temperaturalarda metallarda baş verən ifrat keçiricilik zamanı olduğu kimi, benzol molekulunda  $\pi$ -elektronlar karbon atomlarının yaratdığı həlqə boyunca, heç bir müqavimətə rast gəlmədən, hərəkət edirlər.

Benzolun törəmələrinin də bir çox xassələri  $\pi$ -elektronların lokallaşması ilə izah olunur.  $C_6H_6$  molekulunda hidrogen atomlarından birinin hər hansı qrupla əvəz edilməsi nəticəsində, həmin qrup digər əvəzedicinin orto-, meta- və para- vəziyyətlərdən hər hansı birində yerləşməsinə güclü təsir edir. Aromatik birləşmələrdə bir neçə funksional qrupun bir-birinə təsiri də böyükdür. Bütün bunlar karbon atomlarından hər hansı birinin yaxınlığında elektron buludunun həyəcanlanması bütün benzol həlqəsi boyunca yayılması ilə izah olunur. Bir sıra sərbəst radikallar məhz elektronların lokallaşmaması sayəsində dayanıqlı olurlar.

$C_6H_6$  molekulunda  $\pi$ -rabitələr lokallaşmamış olduğuna görə benzol molekulu üçün ikiqat rabitələrdən istifadə etməklə yazılan quruluş düsturları bu molekulun real elektron quruluşunu əks etdirmir. Belə ki, benzol molekulunun həqiqi quruluşu səh.143-də göstərilən limit hallarının «toplanması» nəticəsində alınabilir. Başqa sözlə, benzol molekulu üçün bu quruluş sxemlərinin hər hansı birini götürmək düz deyildir; həmin sxemlər yalnız mümkün olan limit hallarıdır. Rezonans nəzəriyyəsinə görə molekulun real mövcud olan quruluşunun dalğa funksiyası bu limit hallarının dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində götürülməlidir.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq benzol molekulunu

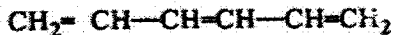


kimi yazmaq həqiqətə daha çox uyğundur. Belə yazılış zamanı  $\pi$ -elektron cütlərinin bütün karbon atomları arasında bərabər paylanması nəzərə alınır və bu, qırıq dairəvi xətlə göstərilir. Bir daha qeyd edək ki, qırıq dairəvi xətt lokallaşmış  $\pi$ -rabitələri göstərilir. Qeyd edək ki, benzol molekulunda ikiqat rabitələrin lokallaşmadığını və onun quruluşu üçün yuxarıda göstərilən sxemdən istifadə edilməsini kimyəvi rabitənin kvant nəzəriyyəsi yaranmamışdan xeyli əvvəl, 1899-cu ildə alman alimi Tile göstərmişdir.

Deyənlərdən aydın olur ki, benzol molekulunda karbon atomları arasındakı rabitələr birqat və ikiqat rabitələr arasında aralıq mövqe tutur, özünəməxsusluq və elə bundan ibarətdir. Belə ki, benzolda  $C \cdots C$  rabitəsinin uzunluğu (1,40 Å) etandakı C-C rabitəsinin uzunluğundan (1,54 Å) kiçik, etilendəki C=C rabitəsinin uzunluğundan (1,34 Å) isə böyükdür.

Lokallaşmamış  $\pi$ -rabitələrin əmələ gəlməsi yalnız benzol üçün deyil, karbon atomları zəncirində hər birində  $\sigma$ -rabitədə iştirak etməyən bir dəne  $p$ -

elektronu olan bir neçə karbon atomu yerləşən bir çox üzvi molekul üçün də xarakterikdir. Belə molekullara misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:



Bu molekullarda ikiqat və birqat rabitələr növbələşir, yəni deyildiyi kimi, qoşulmuş ikiqat rabitələr sistemi mövcuddur. Benzol molekulunda olduğu kimi, belə rabitələr sistemində bütün karbon atomlarının hibridləşməmiş  $p$ -elektronlarının buludları bir-birini örtür və həmin elektronlar bu atomların təşkil etdiyi zəncir boyunca sərbəst hərəkət edə bilər.  $\pi$ -elektronların qoşulmuş ikiqat rabitələr sistemində belə hərəkəti zərrəciyin birölçülü potensial çuxurda hərəkətinə oxşardır. Məhz buna görə də qoşulmuş ikiqat rabitələri olan birləşmələrin spektrlərinin hesablanması birölçülü potensial çuxurda zərrəciyin hərəkəti kimi sadə kvant-mexaniki məsələnin həllinə gətirilə bilər.

## XIV FƏSİL. Molekullarda izomerlik

### § 14.1. İzomerlik

1861-ci ildə A.M.Butlerov kimyəvi quruluş nəzəriyyəsini təklif etmişdir. Bu nəzəriyyənin əsasını aşağıdakı müddəalar təşkil edir:

1. Molekulda atomlar bir-biri ilə müəyyən qaydada birləşirlər.
2. Atomların birləşməsi onların valentliyinə uyğun surətdə baş verir.
3. Maddənin xassələri təkcə onu əmələ gətirən atomların təbiətindən və miqdarından deyil, həm də onların yerləşməsindən, yəni molekulların kimyəvi quruluşundan asılıdır.

Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi 1823-cü ildə Libix və Veler tərəfindən kəşf olunmuş izomerlik hadisəsini izah etməyə imkan verdi. İzomerlik hadisəsinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, kimyəvi tərkibi eyni, lakin xassələri ilə bir-birindən fərqlənən bir neçə molekul mövcud ola bilər və onların quruluşları müxtəlifdir. Belə maddələrin mövcudluğu haqqında hələ 1845-ci ildə M.V.Lomonosov «Metal parıltısı» əsərində yazırdı ki, maddənin xassələrinin dəyişməsi səbəblərindən biri onun hissələrinin yerləşməsinin dəyişməsi ola bilər.

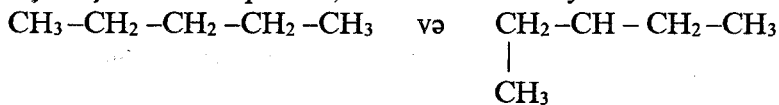
İki cür izomerlik mövcuddur:

1. Quruluş izomerliyi
2. Fəza izomerliyi

### § 14.2. Quruluş izomerliyi

Quruluş izomerliyi molekulda atomlar arasında rabitələrin müxtəlif ardıcılığa malik olması sayəsində meydana çıxır. Quruluş izomerliyinin bir neçə növü vardır.

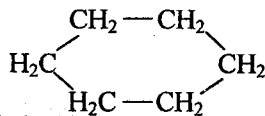
Əgər molekullar bir-birindən onların karkasını əmələ gətirən karbon atomlarının yerləşməsi ilə fərqlənirsə, bu skelet izomerliyi adlanır. Məsələn,



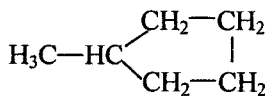
pentan

2-metil butan

Molekulda karbon atomlarının sayının artması ilə skelet izomerlərin sayı kəskin artır. Belə ki,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  üçün bu say 6 olduğu halda,  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  üçün 366319-dür. Hal-hazırda isə  $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$  birləşməsinin mövcud olduğu məlumdur. Skelet izomerliyinə başqa bir misal da göstərək:

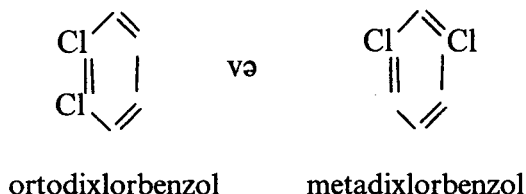
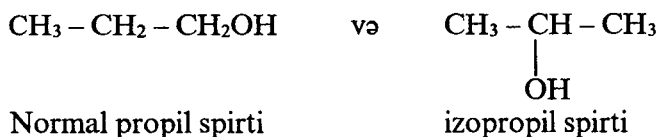


sikloheksan



metil siklopentan

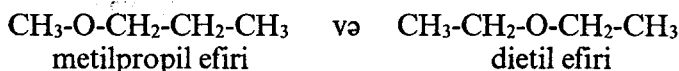
Karbon skeleti eyni olan, lakin funksional qrupların yerləşdiyi vəziyyətlə bir-birindən fərqlənən molekullar vəziyyət izomerləri adlanır. (Maddənin kimyəvi xüsusiyyətlərini və bununla əlaqədar olaraq onun bu və ya digər birləşmələr sinfinə mənsubiyyətini xeyli dərəcədə təyin edən atomlar qrupu funksional qrup adlanır. Funksional qruplara misal olaraq -OH, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -SO<sub>2</sub>H və s. göstərmək olar.) Məsələn,



Qeyd edək ki, A.M. Butlerov öz nəzəriyyəsindən istifadə edərək, üçlü butil spirtinin mövcud ola biləcəyini əvvəlcədən söyləmiş və normal butil spirtinin bu izomerini ilk dəfə sintez etmişdir. Sonra isə butanın yeganə izomeri olan izobutanı da almışdır.

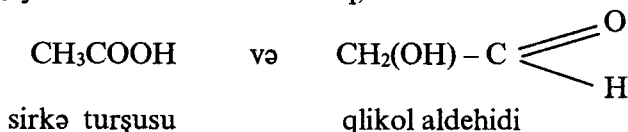
Molekullarda qeyri-karbon atomu ilə əlaqədə olan və tərkibi və quruluşu ilə fərqlənən radikalların olması quruluş izomerliyinin digər növünə – metamerliyə gətirir.

Məsələn,



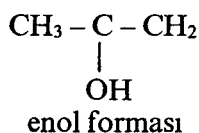
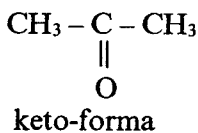
birləşmələrinin kimyəvi quruluşu eyni olsa da, onlar oksigen atomu ilə əlaqədə olan radikalların tərkibi ilə bir-birindən fərqlənir.

Funksional qrupların xarakteri ilə fərqlənən molekullar da quruluş izomerliyi yaradır. Buna misal olaraq,



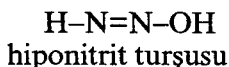
molekullarını göstərmək olar.

Quruluş izomerliyinin xüsusi növü dinamik izomerlik və ya tautomerlikdir. İki izomer forma asanlıqla bir-birinə çevrilirsə və onlar arasında müəyyən tarazlıq varsa, onda deyirlər ki, həmin formalar tautomerdir. Tautomerlik keto-enol tarazlığı misalında nümayiş etdirilə bilər:

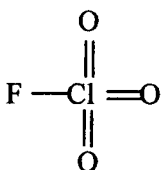


Qeyd edək ki, quruluş izomerliyi yalnız üzvi birləşmələr üçün xarakterik olmayıb, qeyri-üzvi maddələrdə də müşahidə olunur.

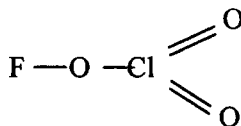
Məsələn,



və



və



Perxloril-ftorit

xloriloksiftorid

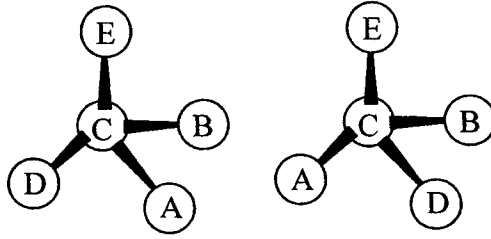
Quruluş izomerliyini digər növü izotop-izomerlikdir. Belə ki, quruluşu eyni olan molekullarda eyni izotop müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşə bilər. Məsələn,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  və  $\text{CH}_3\text{COOH}$  molekullarında nişanlanmış C radioaktiv izotopu birinci halda  $\text{CH}_3$  metil qrupunda, ikinci halda isə  $\text{COOH}$  karboksil qrupunda yerləşmişdir.

Maraqlıdır ki, quruluş izomerliyində kəmiyyət dəyişmələrinin keyfiyyət dəyişmələrinə keçməsi təzahür edir: molekulda atomların sayı müəyyən qiymətə çatdıqda onların qruplaşmasını dəyişmək imkanı yaranır.

### § 14.3. Fəza izomerliyi

1874-cü A.M.Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə çox mühüm bir əlavə edildi. Belə ki, Hollandiya alimi Vant-Qoff və Fransa alimi Le Bel bir-birindən asılı olmayaraq belə nəticəyə gəldilər ki, karbon atomunun dörd valentliyi fəzada müəyyən qaydada yerləşməlidir. Belə ki, karbon atomu tetraedrin mərkəzində yerləşir, onun valentlikləri (əmələ gətirdiyi rabitələr) isə bu tetraedrin təpələrinə doğru yönəlir. Bu zaman həmin kimyəvi rabitələr arasındakı bucaqlar eyni olub  $109^\circ 28'$  ( $109,5^\circ$ )-dir. Molekulların fəza quruluşuna malik olması haqqında ilk təsəvvürlər belə yarandı. Sonralar bu təsəvvürlər inkişaf etdirilərək kimya elmində yeni bir sahənin, yəni stereokimyayın yaranmasına gətirdi.

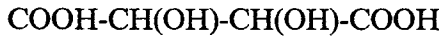
Vant-Qoff və Le Belin fərziyyəsindən sonra izomerliyin xüsusi növünün – güzgü izomerliyin mövcud olması nəticəsinə gəldilər. Güzgü izomerliyini başa düşmək üçün A, B, D və E ilə işarə edilmiş dörd dənə müxtəlif atom və ya qrupun karbon atomu ilə birləşməsinə baxaq (şəkil 14.1).



Şəkil 14.1. Güzgü izomerliyi

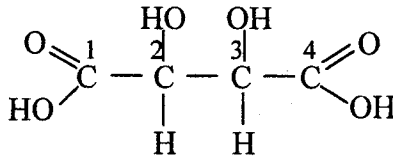
Belə karbon atomu asimmetrik atom adlanır. 14.1 şəklindən görüldüyü kimi, iki – *a* və *b* variantlarında quruluş mümkündür və özü də *a* quruluşu *b* quruluşunun güzgü əksidir. Hər iki quruluşda rabitələr arasındakı bucaqlar və atomlar arasındakı bütün məsafələr eyni olduğundan A.M. Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə görə bu izomerlərin kimyəvi xassələri eyni olmalıdır.

Qeyd edək ki, müəyyən maddələrin kimyəvi xassələrinə görə fərqlənməyən bir neçə formada mövcud olması faktları Vant-Qoff və Le Belin işləri meydana çıxandan çox əvvəl də məlum idi. Belə ki, hələ 1848-ci ildə Fransa alimi Paster müşahidə etmişdir ki, çaxır turşusu



kimyəvi xassələrinə görə eyni olan, lakin kristallarının asimmetriyasına görə bir-birindən fərqlənən iki formada mövcuddur. Belə ki, bir formanın kristalı digər formanın kristalının güzgü əksidir. Belə kristallar enantiomorf kristallar, onlardan təşkil olunmuş maddələr isə optik antipodlar adlanır.

Vant-Qof və Le Bel optik antipodların mövcud olmasını belə izah edirdilər ki, bu maddələrin molekullarına asimmetrik karbon atomları daxildir və deməli, həmin molekullar 14.1 şəklində göstərilmiş variantlara uyğun izomer quruluşlarda ola bilər. Doğrudan da, çaxır turşusu molekulunda 2 rəqəmi



ilə göstərilmiş karbon atomu asimmetrikdir o, dörd müxtəlif –H, –OH, CH(OH)–COOH radikalları ilə birləşmişdir. Ona görə də bu maddənin iki optik izomeri olmalıdır.

Aydın ki, 3 rəqəmi ilə qeyd olunmuş karbon atomu da asimmetrikdir. Lakin, 2 və 3 karbon atomlarının əhatəsi eyni olduğundan 3 və 2 karbon atomlarının asimmetriyası nəticəsində yaranan izomerlər də eyni olacaqdır.

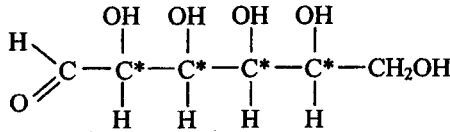
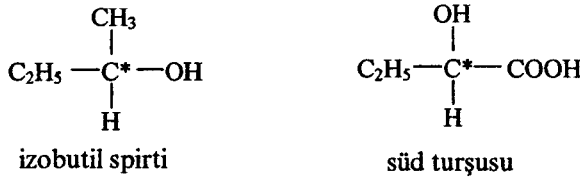
Qeyd etmək çox vacibdir ki, əgər karbon atomunun əmələ gətirdiyi rabitələrin dördü də eyni bir müstəvi üzərində yerləşsəydi güzgü izomerliyi (yəni

optik izomerlik, optik antipodluq) mövcud ola bilməzdi. Doğrudan da, bu halda



quruluşlarında atomlar (məsələn, A və D atomları) arasındakı məsafələr müxtəlif olardı və həmin izomerlər kimyəvi xassələrinə görə bir-birindən fərqlənmiş olardı. Bu isə artıq başqa növ izomerlikdir.

Asimmetrik karbon atomu daxil olan bütün birləşmələrdən optik izomerlik müşahidə olunur. Misal olaraq aşağıdakı molekulları göstərək (asimmetrik atom \* ilə işarə edilmişdir):

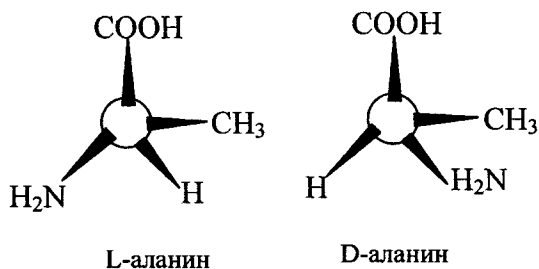


heksoza

Molekulda hər bir növ asimmetrik atomun meydana çıxması nəticəsində izomerlərin sayı 2 dəfə artır; asimmetrik atomların sayı  $n$  olduqda optik izomerlərin sayı  $2^n$  olmalıdır. Deməli, heksoza üçün izomer mövcud olmalıdır. Həmin izomerlərin hamısı tapılmışdır. Belə ki, heksozanın optik izomerlərindən dördü təbiətdə rast gəlinir, qalanları isə süni yolla alınmışdır.

Qeyd etdiyimiz kimi, optik antipodların kimyəvi xassələri tamamilə eynidir. Bu izomerlər bir-birindən molekulların simmetriyası, daha doğrusu, asimmetriyası və işığın polyarlaşma müstəvisinin fırlanma istiqaməti ilə fərqlənir.

Əgər ixtiyari aqreqat halında (kristal, maye, qaz və ya məhlul halında) götürülmüş optik izomerlərin birindən polyarlaşmış işıq buraxsaq, işıq şüasının yolunda maddənin neçə molekulunun yerləşməsindən asılı olaraq, polyarlaşma müstəvisi müəyyən bucaq qədər dönəcəkdir. Işığın polyarlaşma müstəvisini fırladan maddələr *optik fəal maddələr* adlanır. Polyarlaşmış işıq digər izomerlərdən keçdikdə onun polyarlaşma müstəvisi həmin bucaq qədər, lakin əks istiqamətdə dönür. Bu halda izomerlərdən biri sağafırladıcı (+), digəri isə sola fırladıcı (-) adlanır. Üzvi kimyada belə optik izomerləri D (sağ) və L (sol) hərfləri ilə işarə edirlər (D və L – dexter- sağ və laevus-sol latın sözlərinin ilk hərfləridir). Məsələn, amin turşularının D- və L- formaları adlanan aminoturşularının D- və L- formaları izomerlərinin törəmələridir (şəkil 14.2).



Şəkil 14.2 Alaninin optik izomerləri

Optik fəal maddələrin iştirakı olmadan gedən kimyəvi reaksiyalar nəticəsində hər iki forma izomerin ciddi şəkildə bərabər miqdarda iştirak etdiyi qarışıq alınır. Optik izomerləri ayırmaq üçün üç üsul vardır ki, həmin üsullar da ilk dəfə Paster tərəfindən təklif edilmişdir.

1. Optik izomerlərin qarışığı kristallaşdıqda həmin izomerlər müxtəlif asimmetriyalı kristallar əmələ gətirirlər; bu kristalları diqqətlə nəzərdən keçirərək bir izomerin kristallarını digər izomerin kristallarından seçmək olar.

2. Verilmiş maddə ilə qidalanan mikroorqanizmlər bir qayda olaraq, optik izomerlərdən birinə toxunmadan digərini parçalayır. Bu fakt onunla izah olunur ki, canlı orqanizmləri qurmaq potik fəal maddələrin yalnız müəyyən forması istifadə oluna bilər.

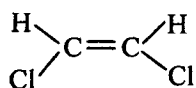
3. Optik izomerlərin digər optik fəal maddələrin kimyəvi birləşmələri əmələ gəldikcə alınan məhsullar artıq eyni xassələrə malik olmayacaqdır. Bu, onunla izah olunur ki, həmin məhsullarda atomlar arasındakı məsafələr müxtəlifdir. Belə maddələri aldıqdan sonra onları bir-birindən ayırmaq və daha sonra isə onlardan izomerləri ayırmaq olar.

Maraqlıdır ki, bütün canlı orqanizmlərin zülalları amin turşularının yalnız L-izomerlərindən təşkil olunmuşdur. Bunun səbəbi hələlik müəyyən edilməmişdir. Canlı orqanizmlərdə optik fəal maddələrin yalnız müəyyən forması istifadə olunduğundan, onların digər formaları canlı varlıqlar üçün faydasızdır. Qidalanəkən mikroorqanizmlərin qarşısındakı optik izomerlərdən yalnız birini parçalanması və digərinə toxunmaması məhz bununla izah olunur.

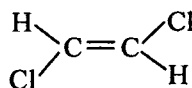
Fəza izomerliyinin optik izomerlikdən başqa digər növü həndəsi izomerlikdir. Həndəsi izomerlik molekulda atomların müxtəlif cür yerləşməsi ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır və sonsuz və tsiklik üzvü birləşmələr üçün xarakterikdir. Belə ki, karbon atomuna birləşən əvəzedicilərin sonsuz üzvi birləşmələrdən ikiqat rəhbətə nisbətən və ya tsiklik üzvi birləşmələrdə tsiklik müstəvisinə nisbətən müxtəlif cür yerləşməsi sayəsində həndəsi izomerlik meydana çıxır. Birinci halda ikiqat rəhbətə ilə bağlı olan karbon atomlarının hər birinin bir dənə fərqli əvəzedicisi ilə birləşməsi sayəsində izomerlik yaranır. Əgər ikiqat rəhbət xəttindən keçən müstəvidən bir tərəfdə eyni əvəzedicilər yerləşirsə, bu, sis-izomer adlanır; eyni əvəzedicilər həmin müstəvidən müxtəlif tərəflərdə yerləşən hal isə trans-izomer adlanır. Tsiriklik birləşmələr üçün isə sis- və trans-izomerlər tsiklik müstəvisinə nəzərən, əvəzedicilərin yuxarıda göstərilən qaydada yerləşməsinə uyğun olaraq, müəyyən edilir. Beləliklə, sis-formada eyni əvəzedi-



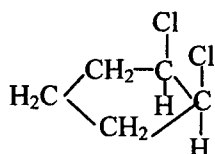
cilər bir-birinə yaxın, trans-formada isə bir-birindən uzaq yerləşirlər. Deyilənlərə misal olaraq aşağıdakı molekulları göstərmək olar:



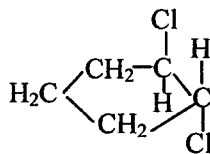
sis -1,2 dixloretilen



trans- 1,2 – dixloretilen



sis – 1,2 – dixlortsiklopentan



trans – 1,2 – dixlortsiklopentan

Qeyd edək ki, tsiklik olmayan və karbon atomları arasında yalnız birqat rabitələr olan üzvi molekullarda, birqat rabitə xəti ətrafında kəsilməz fırlanmanın mümkün olması nəticəsində (məsələn, etan molekulunda  $\text{CH}_3$  qrupunun fırlanması), sis – və transizomerlik yoxdur.

Optik izomerlərdən fərqli olaraq, həndəsi izomerlərin fiziki və kimyəvi xassələri eyni deyildir. Belə ki, məsələn, sis- və trans-dixloretilenlərin erimə temperaturu bir-birindən  $30^\circ\text{C}$ -dən çox fərqlənir.

Beləliklə, molekulların quruluşunu öyrənmək üçün tək-cə atomlar arasındakı rabitələrin ardıcılığını bilmək kifayət deyildir. Həm də atomların fəzada yerləşməsi, yəni molekulların konfigurasiyası məlum olmalıdır.

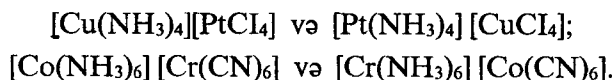
#### § 14.4. Kompleks birləşmələrdə izomerlik

Qeyd edək ki, fəza və quruluş izomerliyi yalnız üzvi birləşmələr üçün deyil, həm də qeyri-üzvi birləşmələr üçün də xarakterikdir. Kompleks birləşmələrdə məhz izomerliyin öyrənilməsi onların fəza quruluşunu müəyyən etməyə imkan vermişdir.

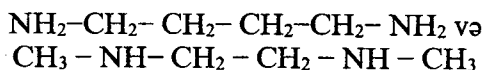
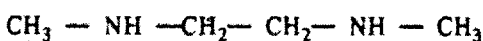
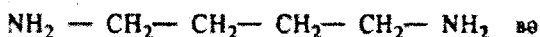
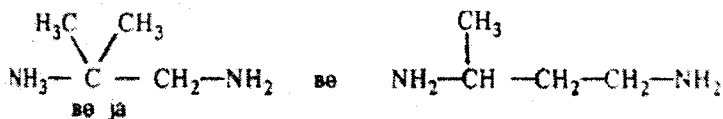
Kompleks birləşmələrdə mövcud olan izomerlik növlərini qısaca nəzərdən keçirək.

*İonlaşma izomerliyi* kompleks birləşmənin daxili və xarici sferaları arasında ionların müxtəlif paylanması ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır. Məsələn,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  və  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ ;  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$  və  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$ . Burada etilendiamin molekulu  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  sadəlik naminə, en kimi işarə edilmişdir.

*Koordinasiya izomerliyi* həm kation, həm də anion kompleks birləşmə olan komplekslərdə müşahidə olunur. Bu izomerlik kompleks əmələ gətirənlər arasında liqandların müxtəlif cür paylanması sayəsində meydana çıxır. Məsələn,

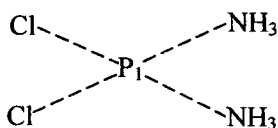


*Liqandların izomerliyi* o zaman özünü göstərir ki, kompleks birləşmədə liqand rolunu oynayan molekulların və ya ionların özləri bir neçə izomer formaya malik olsun. Məsələn, aşağıdakı göstərilən molekulların liqand kimi iştirak etdiyi komplekslərdə bu izomerlik müşahidə olunur;

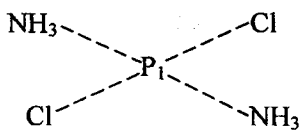


Üzvi molekullarda olduğu kimi, kompleks birləşmələr üçün də hissəciklərin fəzada müxtəlif cür yerləşməsi ilə əlaqədar olaraq meydana çıxan *sis-* və *trans* izomerlik və optik izomerlik (güzgü izomerliyi) mümkündür.

Liqandların dördü də eyni bir müstəvi üzərində yerləşmədikdə koordinasiya ədədi 4 olan kompleks birləşmələr üçün *sis-* və *trans*-izomerlik mümkündür. Məsələn,

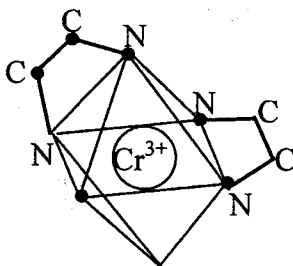
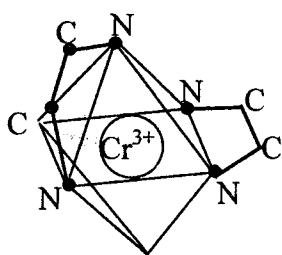


*sis* - izomer



*trans* - izomer

Liqandlar tetraedrin təpələrində yerləşdikdə isə *sis-* və *trans*-izomerlik mümkün deyildir.



Şəkil 14.3. Xromun etilendiamin ilə komplekslərinin optik izomerlərinin sxematik təsviri. Etilendiamin molekullarında hidrogen atomları göstərilmişdir.

Optik molekulu misal olaraq xromun (III) iki dənə etilendiamin molekulu daxil olan komplekslərini göstərmək olar.  $Cr^{3+}$  ionunun koordinasiya ədədi 6 olduğundan o, oktaedrin mərkəzində, liqandlar isə oktaedrin təpələrində yerləşir. Əyilmiş formada olan etilendiamin molekulu iki dənə  $NH_2$  qrupu vasitəsilə xrom ionuna birləşir (artıq qeyd etdiyimiz kimi, o, iki dənə koordinasiya yeri tutur). Oktaedrik kompleksdə iki dənə etilendiamin molekulu olduqda, 14.3 şəkildə göstəriləyi kimi, iki quruluş variantı mümkündür və bu quruluşlar bir-birinin güzgü əksidir.

Üzvi birləşmələrdə olduğu kimi, kompleks birləşmələrin də izomerləri tamamilə eyni fiziki və kimyəvi xassələrə malikdirlər. Onlar yalnız kristalların asimmetriyası ilə bir-birindən fərqlənir və işığın polyarlaşma müstəvisini əks istiqamətlərdə fırladır.

Kompleks birləşmələrdə optik izomerliyin mövcud ola bilməsini, ilk dəfə, qabaqcadan, Verner söyləmiş və belə izomerləri sintez etmişdir.

#### § 14.5. Konformasiya analizi haqqında

İzomerlik haqqında danışarkən çox zaman rast gəlinən molekulun informasiyası, konformer və konformasiya analizi kimi anlayışları da nəzərdən keçirmək vacibdir.

Üzvi birləşmələrin molekullarında kimyəvi quruluş rabitələrin düzülüşü, rabitələrin uzunluğu və valent bucaqları sabit qalmaqda atomların və ya atom qruplarının əvəzedicilərin sadə rabitələr ətrafında fırlanması zamanı molekulun aldığı hər bir həndəsi forma molekulun konformasiyası adlanır. Aydındır ki, hər bir molekulun çoxlu sayda konformasiyası ola bilər. Yalnız konformasiyaları ilə fərqlənən molekullara konformer və ya fırlanma izomeri deyilir. Konformasiya bir-biri ilə bilavasitə kimyəvi rabitədə olmayan əvəzedicilərin, o cümlədən hidrogen atomlarının qarşılıqlı təsiri məsələn, bir-birini cəzb etməsi itələməsi, hidrogen rabitələri yaratması və s. nəticəsində əmələ gəlir.

Həndəsi və optik izomerlərdən fərqli olaraq konformerlər adi şəraitdə rabitələr qırılmadan asanlıqla bir-birinə çevrilir. Məhz buna görə də onları təcrid edərək ayırmaq mümkün olmur. Üzvi birləşmələrin molekulları, adətən, tarazlıq halında olan konformer həmin qarışıqın əsas hissəsini təşkil edir. Molekulların konformasiya vəziyyəti maddənin fiziki xassələrinə, onun kimyəvi çevrilmələrinin sürət və istiqamətinə təsir edir.

Molekulların konformasiyalarını və maddənin fiziki-kimyəvi xassələri ilə bu konformasiyalar arasındakı əlaqəni öyrənmək üçün konformasiya analizindən istifadə olunur. Konformasiya analizi stereokimyayın bir sahəsi olub, 1950-ci ildə ingilis alimi D.Barton tərəfindən təklif olunmuşdur. Əksər molekulların bir və ya bir neçə sabit konformasiyası vardır. Eyni maddənin müxtəlif konformasiyalarına uyğun enerjiləri fərqi, yəni konformasiyalar arasındakı potensial çəpərin hündürlüyü adətən, 5-15 kkal/mol (və ya 20,9-62,7 KJ/mol) olur. Məhz buna görə də yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, eyni molekulun müxtəlif konformasiyaları daim bir-birinə çevrilir.

Parafin sırası karbohidrogenlərində konformasiya analizinə etan molekulu (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) başlamaq olar. Etan molekulu üçün örtülmüş (cüt) və tormozlanmış (tək) konformasiya mümkündür. Bunlar bir metal qrupunun digərinə nəzərən C-C rabitə xətti ətrafında fırlanması nəticəsində əmələ gəlir. Etanın cüt konformasiyasında hidrogen atomları bir-birinin arxasında, yəni bir-birinə ən yaxın məsafədə yerləşmişdir. Ona görə də hidrogen atomlarının bir-birini itələmə qüvvəsi böyük və konformasiyanın enerjisi maksimumdur. Belə ki, cüt örtülmüş konformasiyanın enerjisindən 3 kkal/mol (12,5 KC/mol) çoxdur. Etan molekulu enerji baxımından əlverişli olmayan bu konformasiyadan daha sabit olan az enerjili tormozlanmış konformasiyaya keçməyə cəhd edir. Çünki tormozlanmış konformasiyada bir metil qrupundakı hidrogen atomları digər metil qrupundakı hidrogen atomlarından mümkün qədər aralı yerləşdiyindən bu konformasiyaya uyğun enerji daha az olur. Bu konformasiyada C-C rabitəsi ətrafında fırlanma «tormozlanır» və tormozlanmış konformasiya adı da bundan meydana çıxır.

Tsiklik həlqəvi quruluşa malik olan üzvi birləşmələrin, xüsusilə də sikloheksan və onun törəmələrinin bəzi xassələrinin izah edilməsində konformasiya analizi mühüm rol oynamışdır. Sikloheksan molekulu əsasən kreslo (kursü) formasındadır. Belə konformasiya enerji baxımından əlverişlidir. Çünki bu konformasiyada sikloheksan molekulunun valent bucaqları təhrif olunmamışdır və C-C rabitələrinin hamısı tormozlanmış konformasiyalardır. Burada hər bir karbon atomunun boş qalan iki valent orbitalı ya karbon atomları halqasına perpendikulyardır, ya da onun kənarına doğru yönəlmişdir. Birinci halda bu orbitalların əmələ gətirdiyi rabitələr aksial, ikinci halda isə ekvatorial rabitələr adlanır.

Konformasiya analizində kimyəvi üsullarla yanaşı fiziki üsullardan məsələn, nüvə maqnit rezonansı, kvant kimyasında işlənilib hazırlanmış üsullardan istifadə edilir. Sintetik və təbii irimolekullu birləşmələrin və fizioloji fəal maddələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsində konformasiya analizi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

## XV FƏSİL

### Kimyəvi rabitələrin əsas xarakteristikaları

Maddənin fiziki və kimyəvi xassələrini öyrənməklə onun quruluşu haqqında məlumat əldə etmək olar. Xüsusi halda, fiziki tədqiqat metodlarının köməyi ilə, molekulların əsas parametrlərini, yəni kimyəvi rabitələrin uzunluğunu, valent bucaqlarını və rabitənin möhkəmliyini təyin etmək olar. Bu işə molekulların həndəsi quruluşunu, yəni fəza konfigurasiyasını müəyyən etməyə imkan verir.

#### § 15.1. Kimyəvi rabitələrin uzunluğu

Kimyəvi rabitələrin uzunluğu dedikdə baxılan birləşmədə bir-biri ilə kimyəvi rabitə əmələ gətirən atomların nüvələrinin tarazlıq vəziyyətləri arasındakı məsafə nəzərdə tutulur.

Kimyəvi rabitələrin uzunluğunu kifayət qədər dəqiq təyin etmək üçün müxtəlif fiziki tədqiqat üsullarından elektronografiya, rentgen quruluş təhlil, molekulyar spektroskopiya və s. istifadə edilir.

Rabitənin  $d$  uzunluğunu qiymətləndirmək üçün

$$d_{A-B} = \frac{1}{2}(d_{A-A} + d_{B-B}) \quad (15.1)$$

düsturundan istifadə etmək olar. Məsələn, müəyyən edilmişdir ki,  $H_2$  molekulunda  $d_{H-H}=0,74\text{Å}$ ,  $O_2$  molekulunda isə  $d_{O-O}=1,21\text{Å}$  -dir. Onda  $H_2O$

molekulu üçün, (15.1) düsturuna əsasən,  $d_{O-H}=\frac{1}{2}(1,21+0,74)=0,98\text{Å}$ , tapırıq

ki, bu da su molekulunda O-H rabitəsinin uzunluğu üçün tapılmış  $0,96\text{Å}$  qiymətinə yaxındır.

Elementlərin dövrü sistemində atom və ion radiuslarının qanunauyğun dəyişməsi nüvələrarası  $d$  məsafəsinin qanunauyğun şəkildə dəyişməsi ilə əlaqədardır.

Təcrübi faktların təhlili göstərir ki, valent halı dəyişmədikdə verilmiş rabitə növü üçün rabitənin uzunluğu müxtəlif birləşmələrdə, praktik olaraq, sabit qalır. Məsələn, bütün alifatik birləşmələrdə C-C rabitəsinin uzunluğu  $d_{C-C}$   $1,54-1,58\text{Å}$ , aromatik birləşmələrdə isə  $1,39-1,42\text{Å}$  intervalında qiymətlər alır. İki və üçqat rabitələrin uzunluğu isə kiçik olur ki, bu da həmin rabitələrin daha möhkəm olmasını göstərir. Belə ki,  $d_{C-C}=1,54\text{Å}$ , olduğu halda,  $d_{C=C}\approx 1,34\text{Å}$ , və  $d_{C\equiv C}=1,20\text{Å}$ -dir. İkiatomlu molekulların yalnız az bir qismi üçün nüvələrarası məsafənin təcrübi qiymətləri məlumdur. 15.1-15.5 cədvəllərində ikiatomlu  $A_2$  molekulları, qaz halında olan hidridlərin AH və halogenlərin AX molekulları üçün onların əsas halında nüvələrarası məsafənin qiymətləri verilmişdir.

Qeyd edək ki, molekulların kvant mexaniki hesablanması metodları, prinsipcə, istənilən molekul üçün kimyəvi rabitələrin uzunluğunu, heç bir təcrübi fakta müraciət etmədən, təyin etməyə imkan verir. Lakin belə hesablama-

ların aparılması böyük riyazi çətinliklərlə əlaqədar olub, mükəmməl elektron-hesablayıcı maşınlarından istifadə olunmasını tələb edir.

Cədvəl 15.1

**Bəzi ikiatomlu molekullar A<sub>2</sub> üçün nüvələrarası *d* məsafəsi (Å)**

Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>
H <sub>2</sub>	0,741										
Li <sub>2</sub>	2,67	B <sub>2</sub>	1,590	C <sub>2</sub>	1,242	N <sub>2</sub>	1,098	O <sub>2</sub>	1,207	F <sub>2</sub>	1,417
Na <sub>2</sub>	3,08	Al <sub>2</sub>	2,560	Si <sub>2</sub>	2,252	P <sub>2</sub>	1,894	S <sub>2</sub>	1,889	Cl <sub>2</sub>	1,988
K <sub>2</sub>	3,92	Ga <sub>2</sub>	-	Ge <sub>2</sub>	-	As <sub>2</sub>	2,288	Se <sub>2</sub>	2,166	Br <sub>2</sub>	2,281
Rb <sub>2</sub>	-	In <sub>2</sub>	-	Sn <sub>2</sub>	-	Sb <sub>2</sub>	2,21	Te <sub>2</sub>	2,557	J <sub>2</sub>	2,667
Cs <sub>2</sub>	-	Tl <sub>2</sub>	-	Pb <sub>2</sub>	-	Bi <sub>2</sub>	-	Po <sub>2</sub>	-	At <sub>2</sub>	-

Cədvəl 15.2

**Mendeleyev cədvəlinin qrupları üzrə AH hidridlərinin molekulları üçün nüvələrarası *d* məsafəsi (Å)**

Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>	Mole kul	<i>d</i>
H <sub>2</sub>	0,74												
LiH	1,595	BeH	1,297	BH	1,236	CH	1,120	NH	1,038	OH	0,971	FH	0,917
NaH	1,887	MgH	1,730	AlH	1,648	SiH	1,520	PH	1,433	SH	-	ClH	1,275
KH	2,24	CaH	2,002	GaH	1,66	GeH	1,588	AsH	1,535	SeH	-	BrH	1,415
RbH	2,367	SrH	2,146	InH	1,891	SnH	1,77	SbH	-	TeH	-	IH	1,609
CsH	2,494	BaH	2,231	TlH	1,866	PbH	1,839	BiH	1,805	PoH	-	AtH	-
CuH	1,463	ZnH	1,595										
AgH	1,618	CdH	1,762										
AuH	1,524	HgH	1,740										

Cədvəl 15.3

**A<sup>IX</sup> halogen molekulları üçün nüvələrarası *d* məsafəsi (Å)**

A	X	F	Cl	Br	I
H		0,917	1,275	1,415	1,609
Li		1,564	2,021	2,170	2,392
Na		1,926	2,361	2,502	2,711
K		2,172	2,667	2,821	3,048
Rb		2,270	2,787	2,945	3,177
Cs		2,345	2,906	3,072	3,315

**Cədvəl 15.4**

**A<sup>m</sup>X halogen molekulları üçün nüvələrarası d məsafəsi (Å)**

A	X	F	Cl	Br	I
	B	1,262	1,716	1,890	2,100
	Al	1,654	2,130	2,296	2,530
	Ga	1,775	2,202	2,3533	2,575
	In	1,985	2,401	2,543	2,754
	Tl	2,084	2,485	2,618	2,814

**Cədvəl 15.5**

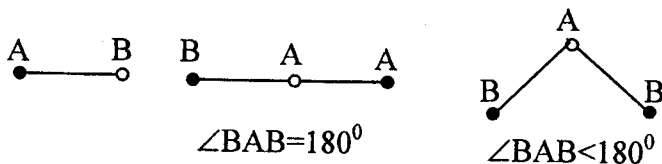
**XY dihalogen molekulları üçün nüvələrarası d məsafəsi (Å)**

Y	X	F	Cl	Br	I
	F	1,417	1,628	1,759	1,908
	Cl		1,988	2,318	2,321
	Br			2,281	2,485
	I				2,677

### § 15.2. Valent bucaqları

Bir-biri ilə kimyəvi rabitə əmələ gətirən atomların nüvələrini birləşdirən düz xətt parçaları (rabitə xətləri) arasındakı bucaqlar valent bucaqları adlanır. Valent bucaqlarının qiyməti atomların təbiətindən və rabitənin xarakterindən asılıdır. A<sub>2</sub> və ya AB kimi ikiatomlu molekullar A—B kimi göstərilə bildiyi halda, üç-, dörd- və daha çox atomlu molekullar üçün müxtəlif konfigurasiyalar mümkündür.

Üçatomlu molekullar həm xətti, həm də qeyri-xətti formada ola bilər (şəkil 15.1):



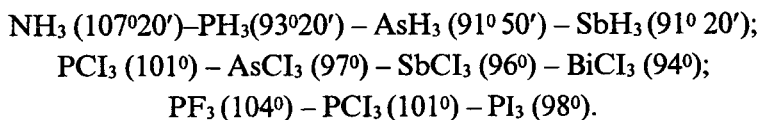
Şəkil 15.1

Xətti üçatomlu molekullara misal olaraq bəzi II qrup elementləri daxil olan molekulları (məsələn, BeCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>) və digər molekulları (CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>) göstərmək olar; rabitələrin uzunluğu eyni olmayan bəzi üçatomlu molekullar

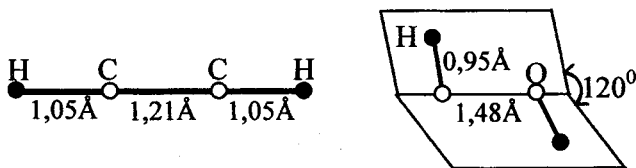
da (məsələn, HCN) belə konfigurasiyaya malik olur. Xətti olmayan üçatomlu molekullara misal olaraq isə VI qrupun *p*-elementlərinin bir çox birləşmələrini (məsələn, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, və s. misal göstərmək olar).

Oxşar üçatomlu molekullar sırası boyunca BAB valent bucağı qanunauyğun şəkildə dəyişir. Məsələn, H<sub>2</sub>O (104°28')-H<sub>2</sub>S (92°) – H<sub>2</sub>Se (91°)- H<sub>2</sub>Te (89°30').

Dördatomlu AB<sub>3</sub> molekulu müstəvi, T-şəkilli və piramida formasında ola bilər. Adətən III qrup elementlərinin birləşmələri (məsələn, BH<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, AJBr<sub>3</sub>) və bəzi ionlar (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) müstəvi formasında olur. T – şəkilli molekula misal olaraq ClF<sub>3</sub> molekulunu göstərmək olar. Dördatomlu molekullarda əksər hallarda müstəvi olmayan forma rast gəlinir. Belə ki, V-qrupun *p*-elementlərinin birləşmələri (NH<sub>3</sub>, PCI<sub>3</sub> və s.) piramida formasında olur və bu molekullarda da valent bucaqlarının qanunauyğun dəyişməsi baş verir. Məsələn, aşağıdakı sıralara baxaq:

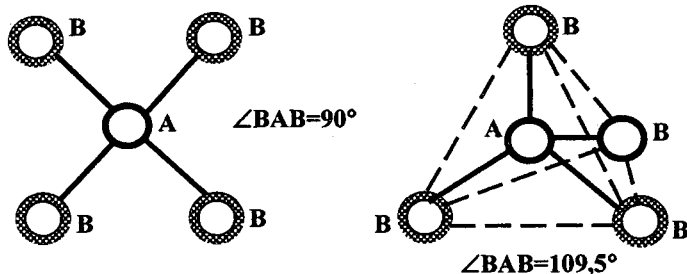


Qeyd edək ki, dördatomlu molekullarda valent bucaqları digər başqa qiymətlər də ala bilər. Misal olaraq asetilen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) və hidrogen peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) molekullarını göstərmək olar (şəkil 15.2).



Şəkil 15.2 a) asetilen, b) hidrogen peroksid molekullarının quruluşu (rəbitə xətləri üzərində rəbitənin uzunluğu (Å) göstərilmişdir)

Beşatomlu AB<sub>4</sub> molekulları nadir hallarda müstəvi kvadrat, əksər hallarda isə tetraedr formasında olur: A atomu kvadratın və ya tetraedrin mərkəzində yerləşir (şəkil 15.3). məsələn, (PdCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> ionu müstəvi kvadrat şəklindədir. IV qrupun *p*-elementlərinin və xüsusən karbon atomunun birləşmələri üçün teraedrik forma xarakterikdir. (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> ionu da belə formaya malikdir.



Şəkil 15.3. AB<sub>4</sub> molekullarının quruluş variantları.



Ümumiyyətlə, molekulların fəza quruluşu elektron buludunun paylanma xarakteri ilə müəyyən olunur və prinsip etibarilə kvant mexanikasının metodlarından istifadə etməklə təyin edilə bilər. Atom orbitallarının hibridləşməsinə nəzərdən keçirərkən bu məsələ müzakirə edilmişdir. Aydınır ki, eyni bir atom üçün müxtəlif birləşmələrdə valent bucaqları müxtəlif ola bilər.

Valent bucaqlarını təyin etmək üçün elektronografiya, rentgenoqrafiya, molekulyar spektroskopiya metodlarından, həm də dipol momentlərinin qiymətlərindən istifadə edilir.

### § 15.3. Kimyəvi rabitənin möhkəmliyi

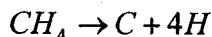
Rabitənin möhkəmliyini onu qırmaq üçün tələb olunan qüvvə və ya sərf olunan enerji ilə xarakterizə etmək olar. Aydınır ki, bu xarakteristikalar eyni mənalı deyildir. Biz rabitənin möhkəmliyini xarakterizə etmək üçün enerji anlayışından istifadə edəcəyik. Rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerji (rabitənin dissosiasiya enerjisi) həmişə müsbətdir. Rabitənin əmələ gəlməsi enerjisi isə həmin rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerjiyə qiymətcə bərabər və mənfidir.

İkiatomlu molekullar üçün rabitə enerjisi elə onların dissosiasiya enerjisinə bərabərdir. Məsələn,  $H_2$ ,  $N_2$  və  $F_2$  molekulları üçün həmin kəmiyyət, uyğun olaraq, 435, 940 və 159 GC/mol-dur.

Eyni növ rabitələri olan çoxatomlu molekullar, məsələn,  $AB_n$  molekulları üçün A-B rabitəsinin orta enerjisi həmin molekul atomlarından əmələ gələrkən ayrılan enerjinin (və ya həmin molekulun ayrı-ayrı atomlara parçalanması üçün lazım olan dissosiasiya enerjisinin)  $1/n$  hissəsinə bərabərdir:

$$AB_n \rightarrow A + nB, \quad E_{AB} = \frac{E_D}{n} \quad (15.2)$$

Məsələn, metan molekulunun

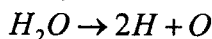


dissosiasiyası zamanı udulan enerji  $E_D = 397$  kkal/mol olduğundan, bu molekuldakı dörd dənə C-H rabitəsinin hər birinin orta enerjisi

$$E_{C-H} = \frac{397}{4} = 99 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} \quad (15.3)$$

olar.

Digər misala baxaq. Məlumdur ki,



prosesi zamanı  $E_D = 924$  kC/mol qədər enerji udulur. Lakin su molekulunda hər iki O-H rabitəsi ekvivalent olduğundan rabitənin enerjisi

$$E_{O-H} = \frac{E_D}{2} = 462 \frac{\text{kC}}{\text{mol}} \text{ olar. (Qeyd edək ki, } 1 \text{ kkal} = 4,19 \text{ C və } 1 \text{ kkal} = 4,19 \text{ KC}$$

olduğunu bilərək həmişə kkal/mol vahidləri arasında əlaqə tapmaq olar).

Fərz edək ki,  $AB_n$  molekulundan  $B$  atomları ardıcıl olaraq qoparılır. Molekulun belə dissosiasiyası zamanı onun nüvə və elektron konfigurasiyası, və deməli, molekula daxil olan atomların qarşılıqlı təsirinin enerjisi dəyişir.

Məsələn,  $\text{CH}_4$  molekulunda  $\angle\text{HCH}$  bucaqları  $109,5^\circ$  olduğu halda  $\text{CH}_3$  birləşməsində həmin bucaqlar təqribən  $120^\circ$  olur və metandakı  $\text{CH}_3$  tetraedrik qrupu müstəvi metil radikalına çevrilir. Ona görə də  $AB_n$  molekulundan  $B$  atomlarının ardıcıl qoparılması üçün tələb olunan enerjilər eyni olmur. Əgər bir rabitənin qırılması digər rabitənin zəifləməsinə səbəb olursa, onda növbəti rabitənin qırılması üçün az enerji tələb olunur. Məsələn,  $\text{H}_2\text{O}$  molekulunda birinci hidrogen atomu qoparmaq üçün  $118$  kkal/mol enerji sərf olunduğu halda, ikinci hidrogen atomunu qoparanda lazım olan enerji  $102$  kkal/mol olur (bu həm də  $\text{OH}$  radikalının möhkəmliyini xarakterizə edir). Əgər bir rabitənin qırılması nəticəsində digər rabitə möhkəmlənsə, onda növbəti rabitəni qırmaq üçün daha çox enerji tələb olunur. Məsələn, alüminium xlorid  $\text{AlCl}_3$  molekulundan xlor atomlarını ardıcıl qoparmaq üçün tələb olunan enerjilər uyğun olaraq,  $91$ ,  $95$  və  $119$  kkal/mol-dur. Qeyd edək ki, bəzi hallarda yuxarıda göstərilən qanunauyğunluqlar pozulur və daha mürəkkəb şəkil alır. Məsələn,  $\text{CH}_4$  molekulundan hidrogen atomlarının ardıcıl olaraq qoparılması zamanı, uyğun olaraq,  $102$ ,  $88$ ,  $124$  və  $80$  kkal/mol enerjiləri tələb olunur. Lakin istənilən maddə üçün bu enerjilərin orta qiyməti rabitənin enerjisinin orta qiymətinə bərabər olur. Məsələn, metan molekulu üçün

$$E_{C-H} = \frac{1}{4}(102 + 88 + 124 + 80) = 99 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} \quad (15.4)$$

alırıq.

Qeyd etmək lazımdır ki, atomların qoparılması üçün lazım olan enerjilər çox az miqdarda molekullar üçün məlumdur.

Əgər molekulda müxtəlif atomların sayı ikidən çoxdursa, yəni molekul  $AB_n$  tipli deyilsə, onda rabitənin orta enerjisi anlayışı rabitənin dissosiasiya enerjisi anlayışı ilə eyniləşdirilə bilməz. Bundan başqa, əgər molekuldakı rabitələr müxtəlifdirsə, birinci yaxınlaşmada onların hər biri üçün müəyyən  $E$  enerjisini hesablamağa imkan verir. Məsələn, karbon və hidrogen atomlarından pentan molekulunun əmələ gəlməsi enerjisi

$$E_{C_5H_{12}} = E_{C-C} + 12E_{C-H} \quad (15.5)$$

ifadəsi ilə hesablanı bilər. Lakin bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, belə metod bir çox halarda molekulun əmələ gəlməsi enerjisini yalnız qiymətləndirməyə imkan verir. Məsələn, bu metoddan istifadə etdikdə baxılan molekulun bütün izomerləri üçün, təcrübi faktlardan fərqli olaraq, əmələgəlmə enerjisi eyni adlanır.

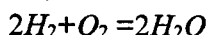
15.6 cədvəldə bəzi rabitələrin enerjiləri verilmişdir. Bu cədvəldən həmin enerjilərin dövrü sistemində müəyyən qanunauyğunluqla dəyişməsi görünür. Məsələn,  $\text{C-X}$  X sırası boyunca rabitə enerjisinin azalması karbon və halogen atomlarının nüvələri arasındakı məsafənin artması nəticəsində rabitənin zəifləməsi ilə əlaqədardır.  $\text{C-X}$  rabitəsinin möhkəmliyinin çox olması göstərir ki, karbohidrogenlərin ftorlu törəmələri, xüsusi halda perftoralkanlar kimyəvi cəhətdən təsirsiz olmalıdır. Bu fakt təcrübədə təsdiq olunur. Əksinə, müəyyən sıra boyunca rabitənin enerjisinin artması onun möhkəmliyinin artması, və deməli nüvələrarası məsafənin kiçilməsi deməkdir. Eyni atomlar arasında bir-

qat rabətədən iki – və üçqat rabitələrə keçid zamanı rabitənin enerjisi artır. Lakin bu artım düz mütənasib olaraq baş vermir. Belə ki, ikiqat rabitənin enerjisi birqat rabitənin enerjisindən iki dəfə, üçqat rabitənin enerjisi üç isə dəfə çox olmur.

Qeyd edək ki, üzvi birləşmələr üçün rabitələrin  $E$  enerjisinin göstərilən qiymətləri qeyri-üzvi birləşmələr üçün olan qiymətlərə nisbətən daha dəqiqdir. Bu, onunla əlaqədardır ki, üzvi birləşmələrdə az sayı müxtəlif rabitələr olduğu halda külli miqdar üzvi molekullar ətraflı öyrənilmişdir. Qeyri-üzvi birləşmələrdə isə, əksinə, çoxlu sayda müxtəlif rabitələr olduğu halda çox az sayda qeyri-üzvi molekullar haqqında təcrübi material vardır.

Rabitələrin enerjilərini təyin etmək üçün müxtəlif proseslərin enerji effektlərinin ölçülməsindən, spektrlərin təhlilindən və s. istifadə edilir.

Qeyd edək ki, müəyyən prosesin enerjisini və baxılan rabitədən başqa bütün digər rabitələrin enerjisini bilərək bu rabitənin də enerjisini hesablamaq olar. Məsələn, hidrogenin yanması reaksiyası



zamanı 115,6 kkal istilik ayrılır. Fərz edək ki, bu yanma prosesi aşağıdakı kimi baş verir: əvvəlcə  $H_2$  və  $O_2$  molekullarında  $H-H$  və  $O-O$  rabitələri qırılır və alınan  $H$  və  $O$  atomları sonra birləşərək iki dənə  $O-H$  rabitəsi olan  $H_2O$  molekulları əmələ gətirir. Onda enerjinin saxlanması qanununa görə

$$2E_{H-H} + E_{O-O} - 4E_{O-H} = -115,6 \text{ kkal}$$

yaza bilərik. Buradan isə, iki rabitənin enerjisini bilərək, üçüncü rabitənin enerjisini tapmaq olar. Məsələn,

$$E_{O-H} = \frac{1}{4}(2E_{H-H} + E_{O-O} + 115,6) \quad (15.6)$$

15.6 cədvəlindən  $E_{H-H} = 103,1 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$  və  $E_{O-O} = 118 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$  olduğunu bilərək.

$$E_{O-H} = 110,1 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} \text{ tapırıq.}$$

Atomlardan molekulun əmələ gəlməsi enerjisi kimyəvi rabitələrin enerjiləri cəminə əks işarə ilə bərabərdir. Bu zaman belə hesab olunur ki, molekullar və onun dissosiasiyasından alınan atomlar əsas halda yerləşir, mütləq sıfır temperaturundadırlar və ideal qazın xassələrinə malikdirlər. Lakin məlumdur ki, kimyəvi reaksiyalarda atomlar həyəcanlanmış halda iştirak edirlər və bu reaksiyalar yüksək təzyiqlə və temperaturlarda baş verir. Təzyiqlə və temperaturun dəyişməsi rabitə enerjisinə az təsir edir. Belə ki,  $T=0$  və  $T=298\text{K}$  temperaturlarında  $E_{rab}$  enerjisinin qiymətləri arasındakı fərq 1 kkal/mol-dan çox olmur. Məhz buna görə də 15.6 cədvəlində  $E_{rab}$  üçün verilən qiymətlər  $P=1 \text{ atm}$  və  $t=25^\circ\text{C}$  üçündür. Lakin həyəcanlanmış hallara keçid böyük enerji dəyişmələri ilə əlaqədar olur.

## Kimyəvi rabitələrin uzunluğu və enerjisi

Rabitə	Birləşmə	Rabitənin uzunluğu (Å)	Rabitənin enerjisi (kkal/mol)
C-H	Doymuş karbohidroksidlər	1,095	98,7
C-F	CH <sub>3</sub> F	1,381	116,3
C-Cl	CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub>	1,767	75,8
C-Br	Sonlu karbohidrogenlərin bromlu törəmələri	1,94	63,8
C-I	Sonlu karbohidrogenlərin yodlu törəmələri	2,14	47,2
C-C	Doymuş karbohidrogenlər	1,54	79,3
C....C	Benzol	1,40	116,4
C=C	Etilen və onun törəmələri	1,34	140,5
C≡C	Asetilenli karbohidrogenlər	1,20	196,7
C=O	CO <sub>2</sub>	1,16	191,1
H-H	H <sub>2</sub>	0,741	103,3
O-H	H <sub>2</sub> O	0,958	110,1
O-H	Spirtlər	0,96	104,7
O-O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,48	33,3
O-O	O <sub>2</sub>	1,207	118
S-H	H <sub>2</sub> S	1,346	86,8
S=O	SO <sub>2</sub>	1,432	125,9
N-H	NH <sub>3</sub> , aminlər	1,008	92
N≡	NO	1,151	149,4
Az-H	AsH <sub>2</sub>	1,519	47,5

## §15.4. Effektiv yük və kimyəvi rabitələrin polyarlığı

Atom kimyəvi rabitə əmələ gətirdikdə onun elektron buludu forma və miqdarca dəyişir. Atomun elektron sıxlığını dəyişməsinə kəmiyyətə xarakterizə etmək üçün atomun effektiv yükü anlayışından istifadə edilir. Molekul daxilində atomun malik olduğu yük onun effektiv yükü  $\delta$  adlanır. Atomun effektiv yükü  $\delta$  adətən elektron yükü vahidi ilə ölçülür. Effektiv yük elektron buludunun asimetrikliyini ifadə edir və şərtidir. Çünki elektron buludu lokallaşmamışdır və onu atomlar arasında «bölmək» olmaz.

Eyni atomlar arasında əmələ gələn kovalent rabitə üçün  $\delta = 0$ , ion rabitəsi üçün isə  $\delta$  ionun yükünə bərabər olur. Digər hallarda isə  $\delta$  aralıq qiymətlər alır.

Effektiv yükü təyin etmək üçün optik udulma spektrlərindən, rentgen spektrlərindən, nüvə maqnit rezonansından və s. istifadə edilir.

15.7 cədvəlində bəzi birləşmələrdə atomların effektiv yüklərinin rentgen spektrlərinə görə tapılmış qiymətləri verilmişdir. Bu qiymətlər çox da dəqiq deyildir. Lakin həmin qiymətlərə əsasən müəyyən nəticələr çıxarmaq olar. Belə ki, birtipli birləşmələrdə oxşar atomlar üçün  $\delta$  qanunauyğun şəkildə dəyişir. Məsələn, HX (X=F, Cl, Br, I) sırası üçün  $\delta_F = -0,45$ ,  $\delta_{Cl} = -0,18$ ,  $\delta_{Br} = -0,12$  və  $\delta_I = -0,05$  olur. Bundan başqa, 15.7 cədvəlində görünür ki, atomun effektiv yükü 2-dən çox olan birləşmə yoxdur.

**Cədvəl 15.7.**

**Bəzi birləşmələrdə atomların effektiv yükləri (elektron yükü vahidi ilə)**

Birləşmə	Atom	$\delta$	Birləşmə	Atom	$\delta$	Birləşmə	Atom	$\delta$
HF	F	-0,45	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	O	-0,02	CaTiO <sub>3</sub>	Ca	1,5
HCl	Cl	-0,18	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl	-0,1	GeBr <sub>4</sub>	Ge;Br	1,1; -0,3
HBr	Br	-0,12	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl	0	ZnBr <sub>2</sub>	Zn;Br	0,5; -0,25
HI	I	-0,05	KClO <sub>3</sub>	Cl	0,7	IBr	Br	-0,1
Na <sub>2</sub> O	O	-0,81	LiClO <sub>4</sub>	Cl	0,8	GeH <sub>4</sub>	Ge	0,2
MgO	O	-0,42	H <sub>2</sub> S	S	-0,2	GeO <sub>2</sub>	Ge	1,0
Al <sub>2</sub> O	O	-0,31	SO <sub>2</sub>	S	-0,1	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr	0,1
SiO <sub>2</sub>	O	-0,23	SCl <sub>2</sub>	S	0,2	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cr	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O	-0,13	CaSO <sub>4</sub>	S	0,4	CrCl <sub>3</sub>	Cr	1,3
SO <sub>3</sub>	O	-0,06	KMnO <sub>4</sub>	Mn	0,3	CrCl <sub>2</sub>	Cr	1,9

Elektromənfiliyi müxtəlif olan atomlar arasında əmələ gələn kimyəvi rabitə az və ya çox dərəcədə polyar olur. Məsələn, hidrogen xlorid HCl molekulunda rabitə əmələ gətirən elektron buludu elektromənfiliyi daha çox olan xlor atomuna tərəf sürüşmüşdür. Bunun nəticəsində HCl molekulunda hidrogen atomunun nüvəsinin müsbət yükü kompensə olunmur, xlor atomunda isə nüvənin yükünə nisbətən artıq elektron yükü toplanır.

Başqa sözlə, HCl molekulunda H atomu müsbət, Cl atomu isə mənfii poliyarlaşmışdır; hidrogen atomunda müsbət, xlor atomunda isə, mənfii effektiv yük yaranmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, HCl molekulunda atomların effektiv yükləri  $\delta_H = 0,18|e|$  və  $\delta_{Cl} = -0,18|e|$ -dir. Çox zaman elektronun yükünün mütləq qiymətini yazmayaraq effektiv yükü elektron yükü vahidi ilə təyin edirlər:  $\delta_H = 0,18$ ;  $\delta_{Cl} = -0,18$ . Belə demək olar ki, HCl molekulunda kimyəvi rabitə 18% ion xarakterlidir, yəni 18% polyardır.

15.7 cədvəlindən görünür ki, 3-cü dövr elementlərinin oksidlərində rabitənin polyarlığı getdikcə azalır. Belə ki, Na<sub>2</sub>O molekulunda N-O rabitəsi güclü polyarlaşdığı çox halda (-0,81), Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> birləşməsində Cl-O rabitəsinin polyarlığı

kiçikdir (-0,02). Bu sıra boyunca rabitənin polyarlığının azalmasına səbəb baxılan birləşmələri əmələ gətirən atomların elektromənfiliklərindəki fərqi həmin sıra boyunca azalmasıdır.

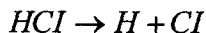
Beləliklə, rabitə yaradan elektron buludunun sürüşmə (polyarlıq) dərəcəsi asılı olaraq kimyəvi rabitə qeyri-polyar; polyar və ion rabitə ola bilər. Qeyri-polyar və ion rabitələri polyar rabitənin limit hallarıdır. Belə rabitələr polyar rabitələr nisbətən az rast gəlinir.

### §15.5. Kimyəvi rabitənin polyarizənməsi

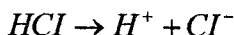
Molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün onlarda elektron sıxlığının təkə ilkin paylanması deyil, həm də elektron sıxlığının polyarizənməsinin necə dəyişəcəyini bilmək lazımdır. Xarici elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində molekulda elektron buludunun polyar (və ya daha da polyar) olması molekulun polyarizənməsi adlanır. Hər bir atom və ya molekul digər molekulların, məsələn, reaksiyada onunla partnyor olan molekulların təsiri nəticəsində də polyarizənlə bilər.

Xarici elektrik sahəsinin təsiri altında kimyəvi rabitə əmələ gətirən elektron buludunun polyarizənməsi nəticəsində atomun effektiv yükü  $\delta$  ion rabitəsinə uyğun gələn qiymətə qədər arta bilər. Belə ki, kimyəvi rabitənin güclü polyarizənməsi zamanı rabitə əmələ gətirən elektron cütü atomlardan birinə keçə bilər, rabitənin qırılması nəticəsində müsbət və mənfi ionlar yaranar. Kimyəvi rabitənin müxtəlif işarəli yükə malik ionlar yaranmaqla asimmetrik qırılması *heterolit* qırılma adlanır. Kimyəvi rabitənin *homolit* qırılması da baş verə bilər. Homolit qırılma zamanı rabitə əmələ gətirən elektron cütü ayrılır (atomlardan birinə keçmir) və nəticədə molekul atoma və radikala (ionlara yox parçalanır. Ona görə də molekulların dissosiasiyasını və ionlara parçalanmasını fərqləndirmək lazımdır. Dissosiasiya rabitənin homolit, ionlara parçalanma isə *heterolit* qırılması zamanı baş verir. Məsələn, HCl molekulu misalında dissosiasiya molekulun atomlara termik parçalanması zamanı, ionlara parçalanma isə məhlulda parçalanma zamanı baş verir:

Homolit parçalanma (dissosiasiya)



Heterolit parçalanma (ionlaşma)



### § 15.6. Qeyri-polyar və polyar molekullar

Elektron sıxlığının paylanması xarakterindən asılı olaraq molekullar qeyri-polyar və polyar ola bilər. Əgər molekulda müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq (paylanma) mərkəzləri üst-üstə düşürsə, belə molekul qeyri-polyar olur. Məsələn, eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullar  $A_2$ , yüksək simmetriyaya malik olan üç- və daha çox atomlu molekullar ( $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $CH_4$ ,

CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> və s.) qeyri-polyardırlar. Atomlarda sferik simmetriya mövcud olduğuna görə müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri üst-üstə düşür və deməli, atomlar qeyri-polyardır. Qeyri-polyar molekullardan təşkil olunmuş maddələr də qeyri-polyar maddələr adlanır. Polyar maddələr də vardır. Belə maddələr polyar molekullardan təşkil olunmuşdur. Polyar molekullarda müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri üst-üstə düşür. İon rabitəsi olan molekullar, AB tipli birləşmələr (A və B atomlarının elektromənfililiyi müxtəlifdir) və digər daha mürəkkəb molekullar polyarlıq xassəsinə malikdir.

Polyar molekula (həm də polyar kimyəvi rabitəyə) elektrik dipolu kimi baxmaq olar. Qiymətə bərabər, işarəcə əks olan (+q və -q) və bir-birindən müəyyən l məsafəsində yerləşən iki elektrik yükündən ibarət olan sistemə elektrik dipolu deyilir.

Molekulun (həm də kimyəvi rabitənin) polyarlığı dipol momenti adlanan

$$\mu = ql \quad (15.8)$$

kəmiyyəti ilə xarakterizə olunur. Molekulun polyarlığı çox olduqca, yəni elektron buludunun sürüşməsi çox olduqca  $\mu$  dipol momenti də böyük olur. Əksinə, molekulun elektrik asimetriyası kiçik olduqda  $\mu$  kiçik olur.

Elektronun yükü  $|e| = 4,8 \cdot 10^{-10} SQCE_q$  və molekulun ölçüsü  $10^{-8} sm$  tərtibində olduğundan dipol momenti  $10^{-18}$  tərtibli kəmiyyət olar. Ona görə də dipol momentinin vahidi olaraq adətən Debay (D) götürülür:

$$1D = 10^{-18} SQCE_q \cdot sm$$

BC sistemində dipol momenti vahidi olaraq 1 Kl·m götürülür;

$$1Kl \cdot m = 3 \cdot 10^{11} SQCE_q \cdot sm = 310^{29} D$$

Buradan  $1D = 0,333 \cdot 10^{-29} Kl \cdot m$

Bəzi molekulların dipol momentləri 15.8 cədvəlində verilmişdir.

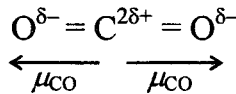
Cədvəl 15.8

### Bəzi molekulların dipol momentləri

Molekul	$\mu, D$	Molekul	$\mu, D$	Molekul	$\mu, D$	Molekul	$\mu, D$
H <sub>2</sub>	0	H <sub>2</sub> O	1,84	AsH <sub>3</sub>	0,13	NaCl	10,0
N <sub>2</sub>	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,26	NF <sub>3</sub>	0,21	CsF	7,9
CO	0,099	HF	1,91	N <sub>2</sub> O	0,17	CsCl	10,4
CO <sub>2</sub>	0	HCl	1,08	NO	2,16	CsJ	12,1
SO <sub>2</sub>	1,59	HBr	0,79	NO <sub>2</sub>	0,29	CH <sub>3</sub> OH	1,71
SO <sub>3</sub>	0	HJ	0,38	HNO <sub>3</sub>	2,16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,67
BF <sub>3</sub>	0	NH <sub>3</sub>	1,48	F <sub>2</sub> O	0,30	CHCl <sub>3</sub>	1,01
CH <sub>4</sub>	0	PH <sub>3</sub>	0,58	BrF	1,29	HCOOH	1,35
				O <sub>3</sub>	0,53	CH <sub>3</sub> COOH	1,73
				H <sub>2</sub> S	1,10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0,37

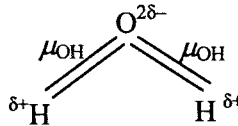
15.8 cədvəlindən görünür ki, oxşar molekullar üçün dipol momentinin dəyişməsində müəyyən qanunauyğunluq vardır. Məsələn, HF, HCl, HBr, HI sırası üzrə dipol momenti azalır. Buna səbəb həmin molekulları təşkil edən atomların elektromənfiliklərindəki fərqin azalması sayəsində rabitənin polyarlıq dərəcəsinin azalmasıdır.

Mürəkkəb molekulların dipol momentlərini tapmaq üçün hər bir rabitənin dipol momentinə vektor kimi baxmaq əlverişlidir. Bu vektorun +yükdən– yükə doğru yönəlməsi qəbul olunmuşdur. Bu zaman rabitə əmələ gətirməyən elektron cütlərinin də dipol momentləri nəzərə alınmalıdır. Onda çoxatomlu molekulun dipol momenti bütün rabitələrin və molekuldakı rabitə əmələ gətirməyən elektron dipol momentlərinin vektorial cəminə bərabər olur. Aydındır ki, bu cəmin nəticəsi molekulun fəza quruluşundan asılı olacaqdır. Məsələn, CO<sub>2</sub> molekulu simmetrik quruluşa malikdir:

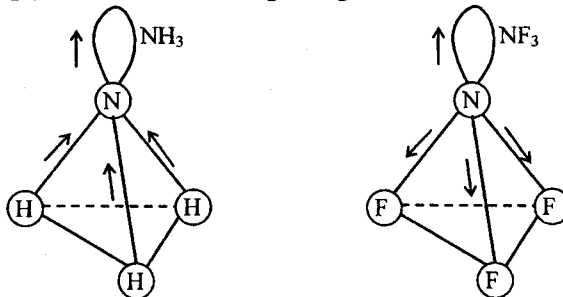


Lakin C=O rabitələrinin böyük polyarlığa malik olmasına baxmayaraq, onların dipol momentləri bir-birini kompensasiya edir və CO<sub>2</sub> molekulu qeyri-polyar olur ( $\mu = 0$ ). Məhz bu səbəbdən də yüksək simmetriyaya malik olan tetraedrik molekullar (CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> və s.), oktaedrik molekullar (SF<sub>6</sub> və s.) qeyri-polyar olur.

Bucaq şəkilli H<sub>2</sub>O molekulunda isə O-H polyar rabitələri bir-biri ilə 105,5° bucaq əmələ gətirməklə yönəldiyindən onların dipol momentləri bir-birini kompensasiya etmir və molekul polyar olur ( $\mu = 1,84D$ )



Bunun kimi də bucaq şəkilli SO<sub>2</sub> molekulu, piramida şəkilli NH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub> və s. Molekulları polyar olur. Dipol momentinin sıfıra bərabər olması ( $\mu = 0$ ) molekulun yüksək simmetriyalı fəza quruluşuna malik olduğunu,  $\mu \neq 0$  olması isə fəza quruluşunun qeyri-simmetrik olduğunu göstərir.



Şəkil 15.4. NH<sub>3</sub> və NF<sub>3</sub> molekullarında rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən elektron cütlərinin dipol momentlərinin vektorial toplanması.



Rabitə əmələ gətirməyən elektron cütləri molekulun dipol momentinin qiymətinə kəskin təsir edir. Məsələn,  $\text{NH}_3$  və  $\text{NF}_3$  molekulları eyni triqonal-piramida formasına malikdirlər və N-H və N-F rabitələrinin polyarlığı da təqribən eynidir. Lakin, buna baxmayaraq, 15.8 cədvəlindən görüldüyü kimi,  $\text{NH}_3$  molekulu üçün dipol momenti 1,48 D,  $\text{NF}_3$  molekulu üçün isə 0,21 D-dır. Bu, aşağıdakı kimi izah oluna bilər.

$\text{NH}_3$  molekulunda N-H rabitələrinin və rabitə əmələ gətirməyən elektron cütünün dipol momenti vektorlarının istiqaməti bir-birinə uyğun gəlir (şəkil 15.4). Ona görə də vektorial toplama nəticəsində  $\text{NH}_3$  molekulunun dipol momenti üçün böyük qiymət alınır.  $\text{NF}_3$  molekulunda isə, əksinə, N-F rabitələrinin və rabitə əmələ gətirməyən elektron cütünün dipol momentləri əks istiqamətlərə yönəldiyindən, vektorial toplama nəticəsində bu molekulun dipol momenti üçün kiçik qiymət alınır.

### § 15.7. Molekulun dipol momentinin təcrübədə təyini

Müxtəlif temperaturalarda maddənin dielektrik nüfuzluğunu ölçərək həmin maddəni təşkil edən molekulaların dipol momentini təyin etmək olar.

Əgər maddə kondensatorun yaratdığı elektrik sahəsində yerləşdirilsə bu kondensatorun tutumu  $\varepsilon$  dəfə artar:

$$\varepsilon = \frac{c}{c_0} \quad (15.9)$$

Burada  $c_0$  və  $c$  – kondensatorun vakumda və köynəkləri arasında maddə olan halda tutumu,  $\varepsilon$  - həmin maddənin dielektrik nüfuzluğudur.

Elektrik sahəsinin intensivliyinin azalması nəticəsində kondensatorun tutumunun artması maddəni təşkil edən molekulaların sabit  $\mu$  dipol momentinə malik olmasından başqa, həm də xarici sahəsinin təsiri nəticəsində həmin molekulaların deformasiyası ilə də əlaqədardır. Başqa sözlə, xarici elektrik sahəsinin təsiri altında polyar maddənin molekulalarının sahə istiqamətində oriyentasiyasından (yönəlməsindən) başqa, elektronların (həm də bəzən nüvələrin) sürüşməsi hesabına, əlavə olaraq, induksiyalanmış  $\mu_{ind}$  dipol momenti də yaranır.

Çox da güclü olmayan xarici elektrik sahəsində induksiyalanmış dipol momentinin sahənin  $E$  intensivliyi ilə mütənasib olduğunu hesab etmək olar:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (15.10)$$

Burada mütənasiblik əmsalı  $\alpha$  polyarizəlmə (və deformasiya polyarizəlməsi) adlanır; molekulun deformasiyası böyük olduqca, yəni onun elektron təbəqələrinin sərtliyi az olduqca böyük olur. Xarici sahə yox olduqda induksiyalanmış dipol momenti yox olur: (15.4) ifadəsində  $E=0$  olduqda  $\mu_{ind} = 0$  olur.

Müəyyən edilmişdir ki, qazlar və qeyri-polyar həlledicidə həll olunmuş polyar maddələr üçün  $\varepsilon$  və  $\mu$  kəmiyyətləri arasında

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha + \frac{N_A \mu^2}{3RT} \right) \quad (15.11)$$

ifadəsi ilə təyin olunan əlaqə vardır. Burada  $M$ -maddənin molyar kütləsi,  $\rho$  - onun sıxlığı,  $N_A$  - Avoqadro ədədi,  $R$ -universal qaz sabiti,  $T$ -mütləq temperaturdur. (15.12) ifadəsi Lanjeven-Debay tənliyi adlanır. Bu tənlikdə mütərizədəki birinci hədd deformasiya, ikinci hədd isə oriyentasiya effektinə uyğun gəlir. Aydındır ki, molekulun polyarlığı çox, yəni dipol momenti  $\mu$  böyük və temperatur  $T$  aşağı olduqca ikinci hədd böyük olur; çünki temperaturun artması nəticəsində molekulun istilik hərəkəti sürətlənir və bu da onların sahə boyunca yönəlməsinə mane olur. Lakin  $\alpha$ , və deməli,  $\mu_{ind}$  kəmiyyətləri temperaturdan asılı deyildir. Çünki molekularda elektronların normal və həyəcanlanmış səviyyələri arasındakı enerji fərqi çox böyük olduğundan, molekulun elektron təbəqəsinin yenidən qurulması üçün tələb olunan enerji çox böyük olur ki, buna da çox yüksək temperatur uyğun gəlir. Deməli, (15.12) ifadəsindən görünür ki, aşağı temperaturlarda yönəlmə yuxarı temperaturlarda isə deformasiya effekti üstünlük təşkil edir.

Aşağıdakı işarələmələri qəbul edək:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = y \quad (15.12)$$

$$\frac{4\pi N_A \alpha}{3} = A \quad (15.13)$$

$$\frac{4\pi N_A^2 \mu^2}{9R} = B \quad (15.14)$$

$$\frac{1}{T} = x \quad (15.15)$$

Onda (15.12) tənliyi

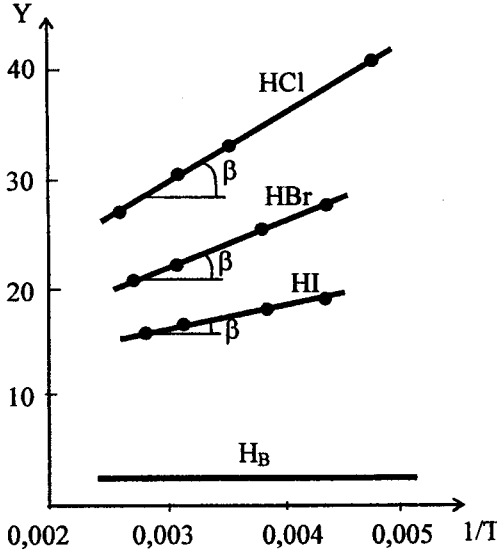
$$y = A + Bx \quad (15.16)$$

şəklinə düşür. Ona görə də əgər absis oxu üzrə  $\frac{1}{T}$  kəmiyyətini, ordinat oxu üzrə  $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}$  kəmiyyətini işarə etsək, (15.16) ifadəsinə əsasən quruluş qrafik düz xətt verir. Bu düz xəttin meylinə ( $B$ ) əsasən isə dipol momentini asanlıqla tapmaq olar. Doğrudan da, (15.15) ifadəsindən

$$\mu = \sqrt{\frac{9RB}{4\pi N_A^2}} = 0,01282 \cdot 10^{-18} \sqrt{B} = 0,01282 \sqrt{B} \text{ D} \quad (15.17)$$

alırıq. Aydındır ki, bu düz xətti qurmaq üçün köynəklərinin arasında tədqiq olunan maddə yerləşdirilmiş kondensatorun tutumunu ən azı iki müxtəlif

temperaturda ölçmək və həmin temperaturalarda bu maddənin sıxlığını bilmək lazımdır.



Şəkil 15.5. Dipol momentini təyin etmək üçün qrafik ( $\mu = 0,01282\sqrt{tg\beta}$  D)

Hesablama qaydası 15.5 şəklindən aydın olur. Bu şəkildən görünür ki,  $B = tg\beta$ ,  $\mu_{HCl} > \mu_{HBr} > \mu_{HI}$  və  $\mu_{H_2} = 0$  (15.12) ifadəsinin köməyi ilə, 15.5 şəklinə əsasən, həm də  $\alpha$  kəmiyyətini hesablamaq olar.

### § 15.8 Dipol momentini və molekulların quruluşu

Məlumdur ki, dipol momentini molekulun fəza quruluşundan asılıdır. Ona görə də dipol momentinin qiymətini bilərək molekulun quruluşu haqqında fikir yürütmək olar. 15.9 cədvəlində molekulun quruluşu və polyarlığı arasında əlaqə verilmişdir.

Beləliklə, aydın olur ki, dipol momentini təyin etməklə kimyəvi rabitənin xarakterini (ion, polyar və qeyri-polyar) və molekulun həndəsi quruluşunu müəyyən etmək olar. Məsələn, molekulun həndəsi quruluşunu müəyyən etmək məqsədi ilə müxtəlif modellər üçün  $\mu$  dipol momentini vektorial toplama qaydası ilə tapılır. Bu zaman  $\mu$  dipol momentinin qiyməti təcrübə qiymətlə uyğun gələn model düzgün hesab olunur.

Misallara baxaq.  $NH_3$ , molekulunun iki cür modeli ola bilər: müstəvi üçbucaq (şəkil 15.6,a) və üçbucaqlı piramida (şəkil 15.6,b). Bu modellərdən ikincisi həqiqətə uyğundur. Çünki, təcrübə göstərir ki, ammiak molekulunu polyardır.

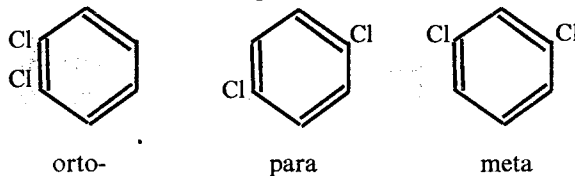
## Molekulların fəza quruluşu və polyarlığı

Molekulun tərkibi	Fəza quruluşu	Polyarlıq	Misallar
A <sub>2</sub>	Qantel şəkilli	Qeyri-polyar	H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
AB	Qantel şəkilli	Polyar	HCl, ClF
AB <sub>2</sub>	Xətti	Qeyri-polyar	CO <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub> (qaz)
AB <sub>2</sub>	Bucaq şəkilli	Polyar	H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
ABC	Xətti	Polyar	COS, HCN
AB <sub>3</sub>	Müstəvi üçbucaq	Qeyri-polyar	BeCl <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub>
AB <sub>3</sub>	Triqonal piramida	Polyar	NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> , NF <sub>3</sub>
AB <sub>3</sub>	T şəkilli	Polyar	ClF <sub>3</sub> , BrF <sub>3</sub>
AB <sub>4</sub>	Tetraedr	Qeyri-polyar	CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , SiF <sub>4</sub>
AB <sub>4</sub>	Müstəvi kvadrat	Qeyri-polyar	XeF <sub>4</sub>
AB <sub>4</sub>	Təhrif olunmuş tetraedr	Polyar	SF <sub>4</sub> , TeCl <sub>4</sub>
AB <sub>5</sub>	Triqonal bipiramida	Qeyri-polyar	PF <sub>5</sub> , PCl <sub>5</sub> (qaz)
AB <sub>5</sub>	Kvadratik bipiramida	Polyar	JF <sub>5</sub>
AB <sub>6</sub>	Oktaedr	Qeyri-polyar	SF <sub>6</sub> , WF <sub>6</sub>
AB <sub>7</sub>	Pentaqonal bipiramida	Qeyri-polyar	JF <sub>7</sub>

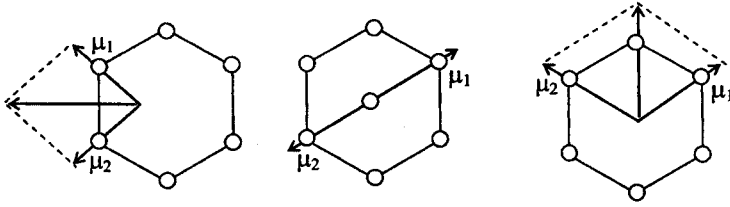


Şəkil 15.6 NH<sub>3</sub> molekulunun modellərini dipol momentləri a-müstəvi üçbucaq, b-üçbucaqlı piramida

Fərz edək ki, dixlorbenzol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> sintez edilmişdir. Bu molekulun aşağıdakı kimi üç izomeri ola bilər. Dipol momentinin



qiymətinə əsasən məhz hansı izomerin sintez olduğunu müəyyən etmək olar. Fərz edək ki, alınmış birləşmələrin dipol momenti xlorbenzolun  $C_6H_5Cl$  dipol momentinə bərabərdir. Onda rabitələrin dipol momentlərini paraleloqram qaydası ilə toplayaraq tapırıq ki, sintez olunan meta-izomerdir. Çünki para-dixlorbenzol üçün  $\mu = 0$ , orto-dixlorbenzol üçün isə  $\mu = \mu_{C-Cl}\sqrt{3}$ -dir.



$$\mu = \mu_{C-Cl}\sqrt{3}$$

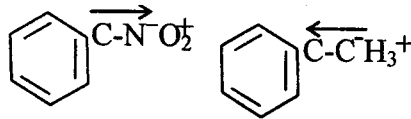
$$\mu = 0$$

$$\mu = \mu_{C-Cl}$$

Şəkil 15.7. Dixlorbenzol molekulunun izomerlərinin dipol momentləri

Dipol momentinə görə *sis-* və *trans-* izomerləri də fərqləndirmək olar. Məsələn, *sis-* dixloretilen üçün  $\mu = 0$ , *trans-* dixloretilen üçün isə  $\mu \neq 0$  olur.

Molekulda çoxatomlu əvəzedicilər olduqda onların təbiətini də nəzərə almaq lazımdır. Misal olaraq nitrobenzol və toluol molekulalarına baxaq:



Göründüyü kimi,  $NO_2$  və  $CH_3$  qruplarının molekulun dipol momentinə verdiyi pay təkcə qiymətinə görə deyil, həm də işarəsinə görə fərqlənir.

Qeyd edək ki, dipol momentinin təcrübi qiymətini bilərək rabitələrin polyarlığını və atomların effektiv yüklərini də hesablamaq olar. Məsələn, ən sadə hal olan ikiatomlu molekularda belə hesab etmək olar ki, yüklərin paylanma (ağırlıq) mərkəzləri nüvələr ilə üstə-üstə düşür, yəni dipolun uzunluğu 1 nüvələrarası məsafəyə və ya rabitənin uzunluğuna bərabərdir. HCl molekulunda H və Cl atomlarının nüvələri arasındakı məsafə 1,27A-dir. Əgər hidrogen xlorid HCl sırf ion birləşməsi olsaydı  $\mu = ql$  ifadəsində y elektronun yükünə bərabər götürülməli və molekulun diopl momenti

$$\mu = 4,8 \cdot 10^{-10} SQSE_q \cdot 1,27 \cdot 10^{-8} sm = 6,096 D$$

olardı. Əslində isə HCl molekulunun dipol momenti, 15.8 cədvəldən göründüyü kimi, 1,08 D olub, rabitənin sırf ion xarakterli olduğunu fərz edərək hesablanmış qiymətin 18%-ni təşkil edir. Deməli, HCl molekulunda rabitənin polyarlığı 18%, H və Cl atomlarının effektiv yükləri isə, uyğun olaraq, +0,18 |e| -dir. Burada e-elektronun yüküdür.

### III HİSSƏ

## MADDƏNİN AQRƏQAT HALLARI

### XVI FƏSİL. Kristallik quruluş

#### § 16.1. Aqreqat hallar

Əvvəlki bölmələrdə biz maddənin sadə quruluş formaları olan atomları, ionları və molekulların quruluş və xassələrini nəzərdən keçirdik. Lakin adi şəraitdə atomlar, ionlar və molekullar fərdi şəkildə əlahiddə mövcud olmayıb, maddənin daha yüksək quruluşunun, yəni kimyəvi çevrilmələrdə praktik olaraq iştirak edən müəyyən aqreqat halın hissələridir.

Xarici şəraitdən asılı olaraq maddə müxtəlif aqreqat hallarda, yəni qaz, maye və bərk hallarda ola bilər. Məlumdur ki, kifayət qədər aşağı temperaturalarda maddə bərk halda olur. Bu mənada helium müstəsnalıq təşkil edir. Bərk maddələr kristallik, amorf və bərk məhlul olmaqla üç yerə bölünür. Bərk maddələrdə hissəciklər arasındakı məsafə bu hissəciklərin ölçüləri tərtibindədir. Hissəciklərin orta potensial enerjisi onların orta ginetik enerjisindən xeyli böyükdür. Bərk cisim əmələ gətirən hissəciklərin hərəkəti olduqca məhduddur. Hissəciklər arasında təsir edən qüvvələr onları tarazlıq vəziyyəti ətrafında saxlayır; nəticədə hissəciklərin tarazlıq vəziyyətində olması ehtimalı maksimum olur. Məhz buna görə də bərk cisimlər öz formalarını və həcmələrini saxlayırlar və deformasiyalara qarşı müqavimət göstərə bilirlər. Bərk cisimlərdə hissəciklər, öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında istilik rəqsləri edir. Ərimə temperaturunda çox aşağı temperaturalarda bu hissəciklər, bir qayda olaraq, irəliləmə hərəkəti etmirlər. Bərk cismin temperaturunu artardıqda o, əriyir və maye hala keçir. Mayeləri bərk maddələrdən fərqləndirən mühüm xüsusiyyət ondan ibarətdir ki, mayələrdə hissəciklər arasındakı orta məsafə bərk cisimlərdə olduğundan böyükdür. Mayələrdə hissəciklərin orta kinetik enerjisi təqribən onların orta potensial enerjisinə bərabərdir. Çox zaman maddənin bərk və maye hallarını kondensə olunmuş hal adlandırırlar.

Mayeni qızdırdıqda, isə buxarlanma nəticəsində, maddə maye halından qaz halına keçir. Qaz halında hissəciklər arasındakı məsafə onların ölçülərindən xeyli böyük olur və onlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi çox kiçikdir. Qazı təşkil edən hissəciklər, demək olar ki, sərbəst hərəkət edirlər. Bu hissəciklərin orta kinetik enerjisi onların orta potensial enerjisindən xeyli böyükdür. Məhz buna görə də hissəciklər arasında təsir edən cazibə qüvvələri onları bir-birinin yanında tutub saxlaya bilmir.

Bəzən maddə bir başa bərk haldan qaz halına keçir (yod, naftalin) ki, buna da sublimasiya deyilir.

Ümumiyyətlə, hər bir maddənin halı və xassələri temperatur və təzyiqdən asılıdır. Kifayət qədər yüksək temperaturalarda və çox da böyük olmayan təzyiq altında maddə qaz halında olur; çox aşağı temperaturalarda maddə bərk, orta temperaturalarda isə maye halında olur.

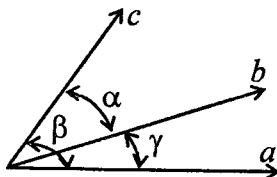
Maddəni əmələ gətirən hissəciklər arasındakı cazibə qüvvələri, bütün aqreqat hallarında, təbiətə elektrostatik qüvvələrdir, yəni birbaşa və ya dolaylı yolla elektronların iştirakı ilə əlaqədardır. Maddənin bir aqreqat halından digərinə keçməsi bu maddənin stexiometrik tərkibinin dəyişməsi ilə müşayiət olunmursa da, hökmən onun quruluşunda az və ya çox dərəcədə müəyyən dəyişikliyə səbəb olur. Məhz bu mənada maddənin bir aqreqat halından digərinə keçməsinə kimyəvi hadisə adlandırmaq olar.

## § 16.2. Kristallar

Bərk cisimlər əsasən kristal halında rast gəlinir. Maddəni təşkil edən hissəciklər (atomlar, ionlar, molekullar) kristallarda müəyyən nizamla düzülüşür. Məhz bu düzülüş maddənin kristal şəklində xarici formasını müəyyən edir. İdeal hallarda kristal düzxətli tillərdə və nöqtəvi təpələrdə bir-birinə qovuşan müstəvi üzlərlə hüdudlaşmış olur.

Kristal maddələr monokristal və polikristal olmaqla iki yerə bölünür. Yeganə bir kristaldan təşkil olunmuş kristallara monokristallar deyilir. Monokristallar təbiətdə mövcuddur və onları süni yolla da yetişdirmək olar. Çoxlu sayda kiçik kristallardan təşkil olunmuş bərk cisim polikristal adlanır. Metallar, qənd və s. polikristallıq quruluşa malikdir.

Kristal cisimlərdə hissəciklərin nizamlı düzülüşünün yeganə nəticəsi kristalın düzgün xarici formaya malik olması deyildir. Kristalların əsas xüsusiyyəti onların mexaniki, optik, və s. xassələrinin istiqamətdən asılı olması, yəni anizotropiyadır. Bütün kristallar anizotropdur. Lakin nisbətən böyük metal parçasının nə xarici görünüşündə, nə də onun fiziki xassələrində özünü biruzə vermir. Adi halda metallarda anizotropluq müşahidə olunmur. Məsələ burasındadır ki, metallar polikristallıq quruluşa malikdir və hər bir kiçik kristalın müxtəlif istiqamətlərdə xassələri müxtəlifdir. Lakin bu kiçik kristallar bir-birinə nəzərən xaotik düzöldüyündən metalın daxilində, hər bir kristalın həcmindən xeyli böyük həcmdə, bütün istiqamətlər eyni hüquqlu olur və bütün istiqamətlərdə metalların xassələri eyni olur. Məhz buna görə də polikristal maddələrdə izotropluq müşahidə olunur.



Şəkil 16.1. Kristalloqrafik oxlar sistemi

Kristalların formasını kristalloqrafiya adlanan elm sahəsi öyrənir. Kristalloqrafiyada kristalların quruluşunu təsvir etmək üçün üç dənə kristalloqrafik oxdan istifadə edilir (şəkil 16.1). Adi koordinat oxlarından fərqli olaraq kristalloqrafik oxlar sonlu  $a$ ,  $b$  və  $c$  düz xətt parçalarıdır və onlar arasındakı bucaqlar düz və ya çəp bucaq ola bilər. Buradan aydın olur ki, çoxlu sayda

kristallik formalar mövcud ola bilər. Lakin, buna baxmayaraq, kristalların simmetriya xüsusiyyətlərinə əsaslanaraq, kristallik formaların tamamilə ciddi və birqiymətli təsnifatı müəyyən edilmişdir.

Məlumdur ki, hər bir həndəsi fiqur bir və ya bir neçə simmetriya elementinə malikdir. Simmetriya elementi dedikdə simmetriya mərkəzi, simmetriya oxu və simmetriya müstəvisi nəzərdə tutulur. Simmetriya mərkəzi elə nöqtəyə deyilir ki, fiqurun üzvlərini birləşdirən və bu nöqtədən keçən ixtiyari düz xətt parçası həmin nöqtədə yarıya bölünsün. Fiquru bir-birinin güzgü əksi olan iki hissəyə bölən hər bir müstəvi bu fiqur üçün simmetriya müstəvisi adlanır. Simmetriya oxu elə düz xəttə deyilir ki, fiquru həmin düz xətt ətrafında  $360^\circ$  fırlandıqda bu fiqur  $n$  dəfə özü-özü ilə üst-üstə düşmüş olsun.  $n$  ədədi bu simmetriya oxunun tərtibi adlanır. Aydınır ki, ixtiyari fiqur üçün bir tərtibli simmetriya oxu vardır. Belə ki, ixtiyari fiquru ixtiyari düz xətt ətrafında  $360^\circ$  fırlandıqda həmin fiqur özü-özü ilə üst-üstə düşür. Ona görə də iki, üç və s. tərtibli simmetriya oxları nəzərdən keçirilir. Göstərilən simmetriya oxlarından başqa inversiya və güzgü fırlanma oxları da mövcuddur. İnversiya fırlanma oxuna və güzgü-fırlanma oxuna uyğun simmetriya əməliyyatı zamanı fiqurun özü-özü ilə üst-üstə düşməsi üçün müəyyən ox ətrafında fırlanma, həmin oxa perpendikulyar olan digər ox ətrafında  $180^\circ$  fırlanma (inversiya oxu) və həmin oxa perpendikulyar olan müstəvidə əks olunma (güzgü-fırlanma oxu) əməliyyatı ilə müşayiət olunmalıdır.

1867-ci ildə rus akademiki A.B.Qadolin riyazi yolla göstərmişdir ki, kristallik formalar üçün 32 simmetriya sinfinin mövcud olması mümkündür. O dövrdə yalnız 20 simmetriya sinfi məlum idi. Hal-hazırda mümkün olan 32 simmetriya sinfinin hamısı məlumdur.

**Cədvəl 16.1**

**Kristal sistemlərinin (sinqoniyaların) xarakteristikaları**

Sinqoniya	Kristal qəfəsin parametrləri
Kubik	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Heksaqonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$
Triqonal	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetraqonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Rombik	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Triqlinik	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c; \alpha=\gamma=90^\circ; \beta \neq 90^\circ$

Kristalların simmetriya növləri üç kateqoriyaya bölünür: aşağı, orta və yüksək simmetriya kateqoriyası. Aşağı simmetriya kateqoriyasına mənsub olan kristallarda yüksək tərtibli, yəni tərtibi 2-dən böyük olan simmetriya oxu yoxdur. Orta kateqoriya üçün bir dənə yüksək tərtibli simmetriya oxunun olması xarakterikdir. Simmetriya kateqoriyaları isə öz növbəsində kristal sistemlərinə və ya adətən deyildiyi kimi, sinqoniyalara bölünür. Simmetriya xassələrinə görə kristallar üçün 7 sinqoniya müəyyən edilmişdir: kubik, hekzaqonal, triqonal, tetraqonal, rombuk, triqlinik, monoklinik, 16.1 cədvəlində sin-



qoniyaların xarakteristikaları verilmişdir. Aşağı kateqoriyaya triklirik, mono-klirik və rombik sinqoniyaları, orta kateqoriyaya baş (yüksək tərtibli) simmetriya oxunun növünə görə adlandırılan triqonal, tetraqonal və heksaqonal sinqoniyaları və yüksək kateqoriyaya kubik sinqoniya daxildir.

Kristallik quruluşlar simmetriyalarına görə 230 fəza qrupu təşkil edir ki, bunlara da həmin qrupları müəyyən etmiş alimin şərəfinə Fyodorov qrupları deyilir.

Simmetriya mərkəzi və simmetriya müstəvisi olmayan siniflərdə biri digərinin güzgü xəyalından ibarət kristallar olur. Bunlar sağ və sol kristallar adlanır (bax: optik izomerlik).

### § 16.3. Kristalların polimorfluğu və izomorfluğu

Xarici şəraitdən asılı olaraq eyni bir bərk maddənin simmetriyasına və quruluşuna görə fərqlənən bir neçə kristalları ola bilər. Verilmiş bərk maddənin iki və daha çox kristallik quruluşda olması polimorfluq, həmin kristallik quruluşlar isə bu maddənin polimorf modifikasiyaları adlanır.

Polimorfluq geniş yayılmış hadisədir. Belə ki, müəyyən şəraitlərdə bütün maddələr müxtəlif modifikasiyalarda alına bilər. Polimorfluğa misal olaraq karbonun üç formasını – almaz, qrafit və karbini, silisium 2-oksidin üç modifikasiyasını – kvarts, tridimit və kristobaliti göstərmək olar.  $KNO_3$  üçün 7,  $Na_2SO_4$  üçün 8, naftalin üçün isə 18 modifikasiya məlumdur. Müxtəlif modifikasiyalar kristal qəfəsləri ilə bir-birindən fərqlənir. Məsələn, qrafit laylı, karbon zəncirvari, almaz isə koordinasiya qəfəsinə malikdir.

Bir modifikasiyadan digərinə keçid, yəni polimorf çevrilmələri, kimyəvi rabitənin növünün əsaslı şəkildə dəyişməsi ilə müşayiət oluna bilər. Məsələn, almazda karbon atomları arasında kovalent rabitə, qrafitdə isə lay daxilində kovalent-metallik, laylar arasında molekullararası rabitə mövcuddur.

Polimorf modifikasiyalar kristallik quruluşu, xüsusilə də kimyəvi rabitənin növü ilə, bir-birindən fərqləndiyi üçün onların fiziki xassələri, yəni sıxlığı, bərkliyi, plastikliyi, elektrik keçirməsi və s. də kəskin fərqlənir. Məsələn, qrafit qara rənglidir, qeyri-şəffafdır, elektrik cərəyanını keçirir. Qrafit yumşaq, almaz isə təbiətdə ən bərk maddədir; qrafitin sıxlığı  $2,22 \text{ q/sm}^3$ , almazın sıxlığı isə  $3,51 \text{ q/sm}^3$ -dir. Polimerdə modifikasiyalar bir-birindən bir çox hallarda kimyəvi aktivliyinə görə də kəskin fərqlənir.

Polimorf modifikasiyaları adətən yunan hərfləri ilə işarə edirlər. Otaq temperaturunda və daha aşağı temperaturlarda dayanıqlı olan modifikasiyanı  $\alpha$  hərfi ilə, yüksək temperaturlarda dayanıqlı olan modifikasiyanı  $\beta$  hərfi ilə, çox yüksək temperaturlarda dayanıqlı olan modifikasiyaları isə  $\gamma$  və  $\delta$  hərfləri ilə işarə etmək qəbul olunmuşdur. Məsələn, almaza bənzər kubik quruluşu malik olan  $\alpha$ - $S_n$  modifikasiyası  $13,2^\circ\text{C}$ -dən aşağı temperaturlarda, tetraqonal quruluşu malik olan  $\beta$ - $S_n$  modifikasiyası isə  $13,2^\circ\text{C}$ -dən ərimə temperaturuna qədər olan intervalda dayanıqlıdır.

Maddənin alçaq temperaturlu modifikasiyaya keçməsi istiliyin udulması, əks keçid isə istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur. Bu istilik effektlərini polimorf çevrilmə istiliyi adlandırırlar.

Kristallik maddələr üçün izomorfluq hadisəsi də müşahidə olunur. Kristal qəfəsdə atomlar, ionlar və molekullar bir-birini əvəz edərək qarışıq kristallar əmələ gətirir ki, bu kristallar bir-birindən yalnız kimyəvi tərkibi ilə fərqlənir. Məsələn, rəngsiz  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  kristalları ilə bənövşəyi rəngli  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  kristalları eyni bir oktaedrik formaya malikdir. Bu maddələrin məhlullarını buxarlandıqda aliminyum və xrom daxil olan kristallar ayrılır.  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  və  $RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  maddələrinin məhlulları da buxarlandıqda buna bənzər hal müşahidə olunur. Qarışıq kristallar bərk maddələrin tamamilə bircinsli qarışığıdır, yəni bu, əvəzolunma yolu ilə alınmış bərk məhluldur. Ona görə də belə demək olar ki, izomorfluq maddənin əvəzolunma yolu ilə bərk məhlul əmələ gətirmək qabiliyyətidir.

Göstərilən misal mükəmməl izomorfluğa aiddir, yəni maddələr həm kimyəvi rabitənin növünə, həm kristalların forma və quruluşuna, həm elementlərin valentliyinə və həm də bir-birini əvəz edən hissəciklərin ölçülərinə görə bir-birinə oxşardır. Əgər oxşarlığın bu əlamətlərinin heç də hamısı ödənmirsə və xüsusən biri, məsələn, izoquruluş müşahidə olunursa, onda izomorfluq qeyri-mükəmməl hesab olunur, və ya ümumiyyətlə mövcud olmur.

Məsələn,  $SrSO_4$  və  $KBF_4$  izomorfluğu qeyri-mükəmməldir;  $NaCl$  və  $KCl$  kristallarında rabitənin növü, kimyəvi tərkib, forma və quruluş oxşar olsa da onlar izomorf deyildir, çünki  $Na^+$  və  $K^+$  ionlarının radiusları fərqlidir. Eyni quruluş və formaya malik olan  $CuCl$  və  $CuZn$  kristallarında da atom radiusları və kimyəvi rabitənin növü fərqli olduğu üçün onlar izomorf deyildir.  $r_{Na^+} = r_{Cu^+}$  olduğuna baxmayaraq  $NaCl$  və  $CuCl$  kristalları da izomorf deyildir, çünki kationların polyarlaşma xassələrinin kəskin fərqli olması sayəsində oxşarlıq pozulmuşdur.

## § 16.4. Kristal qəfəslərin növləri

Qəfəsin düyünlərində yerləşən hissəciklərin növündən və bu hissəciklər arasındakı kimyəvi rabitənin xarakterindən asılı olaraq kristal qəfəslər bir neçə növə bölünür: ion, atom-kovalent, atom-metallik və molekulyar kristal qəfəsləri (cədvəl 16.2).

İon kristal qəfəslərinin düyünlərində növbə ilə müsbət və mənfi ionlar yerləşir. Belə qəfəslər elektromənfiyi bir-birindən kəskin fərqlənən elementlərin birləşmələri üçün xarakterdir. Bu sinif maddələrin tipik nümayəndəsi kimi qələvi metalların ftoridlərini göstərmək olar. İon kristallarında müstəqil molekullar ayırmaq qeyri-mümkündür; çünki hər hansı bir ionun əks işarəli ionla qarşılıqlı təsiri heç bir üstünlüyə malik deyildir. Ona görə də bütöv ion kristalına nəhəng bir molekul kimi baxmaq olar. İonlar arasındakı qarşılıqlı təsir çox böyük olduğundan ion kristalları üçün yüksək ərime temperaturu, zəif uçuculuq və böyük möhkəmlik xarakterikdir. Qeyd etmək lazımdır ki, möh-

kəmlik və çətin ərimə təkə ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirlə əlaqədar deyildir. Bir çox hallarda atom qəfəsləri üçün möhkəmlik və ərimə temperaturu ion qəfəsləri üçün olduğundan böyükdür. İon kristallarına,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $[\text{HgI}]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  və s. kimi mürəkkəb ionlar da daxil ola bilər. Bu zaman qəfəsi əmələ gətirən hissəciklər arasında ion rabitəsi mövcud olduğu halda, mürəkkəb ionların daxilində atomlar arasında, bir qayda olaraq, kovalent rabitə mövcud olur.

Cədvəl 16.2

Kristal qəfəsin növü və maddələrin xassələri

Kristal qəfəsin növü	Təşkil edən hissəcik	Hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirin xarakteri	Rabitənin möhkəmliyi	Ərimə temperaturu	Elektrik keçiriciliyi	Nümunələr
İon	İon	İon	güclü	yüksək	dielektrik	NaCl, KOH, $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Atom kovalent	Atom	kovalent	güclü	yüksək	dielektrik və ya yarı keçirici	C (almaz), $\text{SiO}_2$ , ZnS
Atom metallik	Atom	kəskin lokallaşmamış	güclü	geniş diapazonda qiymətlər	naqıl	Na, Zn, Fe, Latun
molekulyar	molekul	Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri (dispersiya, dipol qarşılıqlı təsiri), hidrogen rabitəsi	zəif	aşağı	dielektrik	$\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_6$

Kompleks ionların ölçüləri böyük olduğundan qəfədə onlar arasındakı qarşılıqlı təsir, yüklər eyni olduqda, bir atomlu ionlar arasındakı qarşılıqlı təsire nisbətən xeyli zəif olur. Məhz buna görə də çox atomlu ionlardan təşkil olunmuş kristal maddələr üçün ərimə temperaturu və möhkəmlik kiçik olur. Məsələn, NaCl üçün ərimə temperaturu  $801^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaNO}_3$  üçün isə  $311^\circ\text{C}$ -dir.

Atom-kovalent kristal qəfəsin düyün nöqtələrində bir-biri ilə kovalent rabitə əmələ gətirən neytral atomlar yerləşir. Belə kristal qəfəsə malik olan

maddələr təbiətdə çox azdır. Onlara almazı, silisiumu, bəzi elementlərin karbon və silisium ilə birləşmələrini, yəni karbidləri və silisiumları misal göstərmək olar. Atom-kovalent kristal qəfəslərində bütün atomlar bir-biri ilə eyni cür əlaqəlidir. Bu maddələr üçün də müstəqil molekul mövcud deyildir, yəni kristalda bütövlükdə nəhəng bir molekul kimi baxmaq olar. Kovalent rabitələr kifayət qədər möhkəm olduğundan atom-kovalent kristal qəfəsinə malik olan maddələr həmişə bərk, çətin əriyən, az uçucu olur və praktik olaraq həll olunmurlar.

Atom-metallik kristal qəfələrin düyün nöqtələrində metal atomlarının müsbət ionları yerləşir. Bu atomların valent elektronları isə həmin müsbət ionlar arasında müxtəlif istiqamətlərdə hərəkət edirlər. Ona görə də həmin elektronlar sərbəst elektronlar adlanır. Sərbəst elektronlar çoxluğuna isə bəzən elektron qazı deyilir. Atom-metallik kristal qəfəsinə malik olan maddələr yüksək elektrik və istilik keçiriciliyinə və plastikliyə malikdir. Mexaniki deformasiyalar zamanı ionlar, elə bil ki, elektron buludunun içərisində üzür və nəticədə rabitələrin qırılması və kristalın dağılması baş vermir.

Molekulyar kristal qəfələrin düyün nöqtələrində molekullar yerləşir. Kovalent rabitəli əksər maddələr məhz bu cür kristal qəfəsinə malikdir. Adi temperaturda qaz halında olan hidrogen, xlor, karbon 2-oksidi və s. maddələr bərk halda molekulyar kristal şəklində olur. Əksər üzvi birləşmələrin də kristalları bu növə aiddir. Ümummiyyətlə, molekulyar kristal qəfəyə malik olan maddələr çoxdur. Molekulyar kristal qəfəsin düyün nöqtələrində yerləşən molekullar bir-biri ilə Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri və ya hidrogen rabitəsi vasitəsilə rabitədə olur. Ona görə də molekulyar kristallar üçün bərklik az, uçuculuq yüksək, ərimə temperaturu kiçikdir. Qeyri-polyar molekullardan təşkil olunmuş maddələr üçün ərimə və qaynama temperaturu xüsusilə çox aşağıdır. Təsirsiz qaz atomlarından təşkil olunmuş kristalları da bir atomlu molekullardan təşkil olunmuş molekulyar kristal hesab etmək olar. Çünki təsirsiz qaz atomları kristal əmələ gətirdikdə onlar arasında valent qüvvələri deyil, molekulyar kristallarda mövcud olan qüvvələr təsir edir. Məhz buna görə də təsirsiz qaz atomlarından təşkil olunmuş kristal qəfələrdə atomlar arasındakı məsafə böyük olur.

Beləliklə, aydın olur ki, kristal qəfəsi təşkil edən hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirin növündən asılı olaraq, kristallik maddələrin fiziki və kimyəvi xassələri bir-birindən fərqlənir.

## § 16.5. Sadə kristallik quruluşlar

Məlumdur ki, kristallarda hissəciklər müəyyən nizamla düzülərək kristal qəfəsini əmələ gətirir.

Kristalların xarici formalarına oxşar olaraq kristal qəfələrin də simmetriyalarına görə təsnifatını vermək olar. Kristalların quruluşunun təcrübi tədqiqat metodları işlənib hazırlanana qədər, hələ 1890-cı ildə, Fyodorov belə təsnifatı aparmış və riyazi yolla isbat etmişdir ki, kristal qəfələri üçün simmetriya elementlərinin 230 müxtəlif variantda kombinasiyası mümkündür. Bu

kombinasiyalar Fyodorov simmetriya qrupları adlanır. Beləliklə aydın olur ki, kristalların daxili simmetriyasını xarakterizə edən əlavə simmetriya elementlərinin kombinasiyalarının sayı (230), kristalların xarici forması üçün olan saydan (32), xeyli çoxdur.

Hər bir kristal qəfəsi elementar özəklərdən ibarət hesab etmək olar. Kristalın verilmiş qəfəs üçün xarakterik olan bütün quruluş xüsusiyyətlərinə malik olan ən kiçik hissəsinə elementar özək deyilir. Hər bir elementar özək kristallik oxlar boyunca a, b və c tillərinin uzunluğu və bu tillər arasında qalan bucaqları və özəkdə atomların koordinatlarını verməklə tam xarakterizə olunur; a, b və c kəmiyyətləri elementar özəyin parametrləri adlanır.

Kristallik maddələrin quruluşunu öyrənərkən quruluş (struktur) və quruluş növü anlayışlarını bir-birindən fərqləndirmək lazımdır. Quruluş növü atomların fəzada bir-birinə nisbətən, onlar arasındakı məsafələr göstərilmədən, yerləşməsinin xarakterizə edir. Bu və ya digər maddənin quruluşunu xarakterizə etmək istəyiriksə, onda quruluş növündən başqa həm də elementar özəyin parametrlərini göstərmək lazımdır. Quruluş növünün adı kristal qəfəsi bu növə aid olan maddələrdən birinin adı ilə verilir. Deməli, çoxlu sayda kristallik quruluşlar eyni bir quruluş növünə aid ola bilər. Məsələn, çoxlu sayda metallar maqnezium quruluş növünə mənsub olan kristallarəmələ gətirir.

Kristallar üçün koordinasiya, adalı, zəncirli vəlaylı quruluş növləri müəyyən edilir.

## § 16.6. Koordinasiya kristallik quruluş

Koordinasiya kristallik qəfəslərdə hər bir atom və ya ion eyni məsafələrdə yerləşən və onunla eyni növ (ion, kovalent, metallik) kimyəvi rabitə əmələ gətirən müəyyən sayda qonşularla əhatə olunur. Bu qonşuların sayı koordinasiya ədədi adlanır. Koordinasiya kristallik qəfəslərə misal olaraq metalların, sezium xloridin, natrium xloridin, almazın və s. kristal qəfəslərini göstərmək olar.

Ən çox rast gəlinən kristallik quruluşlardan ən sadəsi kubik qəfəsdir. Belə qəfəsdə atomlar kubun təpələrində yerləşir. Kubik qəfəsin iki modifikasiyası vardır: həcmdə mərkəzləşmiş kubik qəfəs və üzdə mərkəzləşmiş kubik qəfəs. Həcmdə mərkəzləşmiş kubik qəfəsdə kubun təpələrindən başqa mərkəzində də atom yerləşir. Üzdə mərkəzləşmiş kubik qəfəsdə isə kubun təpələrindən başqa hər bir üzünün də ortasında bir atom yerləşir. Digər ən çox rast gəlinən kristallik quruluş heksaqonal quruluşdur. Bu quruluş altıbucaqlının təpələrində yerləşən atom laylarından ibarətdir. Göstərilən kristallik quruluşlardan başqa almaz quruluşu mövcuddur. Almaz quruluşunu üzdə mərkəzləşmiş kubik quruluşdan almaq olar. Fərz edək ki, kubun təpəsində və bu təpəyə birləşən üç üzün ortasında atomlar vardır. Həmin dörd atomun əmələ gətirdiyi teraedrin mərkəzinə bir atom yerləşdirək. Kubun digər təpələrindəki tetraedrlər üçün də deyilənləri təkrar etsək nəticədə alınan quruluş almaz quruluşu adlanır.

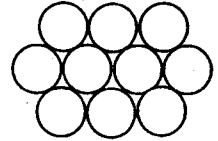
Bəzi kristal quruluşlar üçün koordinasiya ədədləri 16.3 cədvəlində verilmişdir.

## Bəzi kristal quruluş növləri üçün koordinasiya ədədləri

Quruluş növü	Koordinasiya ədədi
Almaz	4
Sadə kub	6
Həcmdə mərkəzləşmiş kub	8
Üzdə mərkəzləşmiş kub	12
Heksaqonal sıx yerləşmə	12

Əksər metallar üçün hissəciklərin maksimal sıx yerləşməsi xarakterikdir. Doğrudan da, fərz edək ki, yeşiyə çoxlu sayda kürəciklər tökülmüşdür. Aydın ki, həmin kürəciklər bu və digər dərəcədə təsadüfi şəkildə düzülmüş olacaqlar, yəni onların müəyyən nizamlı düzülüşü olmayacaqdır. Lakin içində kürəciklər olan bu yeşiyi uzun müddət silkələsək kürəciklər bir-birinə maksimal sıx yerləşənə qədər oturuşacaqdır. Bu zaman yerin cazibə sahəsində onların potensial enerjiləri azalacaqdır. Kristallarda da atomlar özlərini məhz bu cür aparırlar. Təsadüfi yerləşmənin ehtimalı böyük olsa da, kristallarda atomlar elə yerləşirlər ki, sistemin potensial enerjisi minimum olsun. Məhz bu halda hər bir atomun ətrafında qonşular eyni cür yerləşir və quruluş nizamlı olur. Əlbəttə, bəzi hallarda bunizamlı düzülüş pozulur, yəni kristallarda defektlər müşahidə olunur.

Sferik cisimlərin sıx yerləşməsinin iki variantı vardır: hekşaqonal sıx yerləşmə və üzdə mərkəzləşmiş kub şəkilli yerləşmə. Əgər müstəvi üzərində eyni ölçüyə malik kürəcikləri mümkün qədər bir-birinə yaxın düzsək görürük ki, hər bir kürəcik 6 dənə kürəciklə toxunur. Deməli, müstəvi üzərində sıx yerləşdirilmiş eyni ölçülü kürəciklər düzgün altıbucaqlı quruluşlar əmələ gətirir (şəkil 16.2). Sıx yerləşdirilmiş kürəciklərin növbəti layını aşağıdakı layın üzərinə elə qoymaq olar ki, üstdəki layda hər bir kürəcik altıdakı layda bir-birinə qonşu olan üç kürəciyə toxunmaqla onlar arasındakı çuxura düşmüş olsun.



Şəkil 16.2

Əgər üstdəki layda kürəciklər sıx yerləşdirilsə, onda altıdakı layda olan qonşu çuxurlar onlar tərəfindən tutula bilmir. Əgər biz yalnız iki laya baxsaq, onda ikinci layın kürəcikləri tərəfindən birinci laydakı məhz hansı çuxurların tutulmasının heç bir fərqi olmayacaqdır. Çünki hər iki layda mahiyyətə eyni quruluş alınır. Lakin əgər biz sıx yerləşmiş kürəciklərin üçüncü layını da əlavə etsək onda, bu lay üçün ikinci layda çuxurların seçilməsindən asılı olaraq, bir-birindən kəskin fərqlənən nəticələr alırıq. Əgər ikinci layın üzərinə qoyulan üçüncü laydakı kürəciklər ikinci layın altında yerləşən birinci laydakı kürəciklərin üstündə yerləşsə biz hekşaqonal sıx yerləşməyə uyğun quruluş alırıq. Digər mümkün olan variantı uyğun olaraq, üçüncü laydakı kürəcikləri birinci layın ikinci laydakı kürəciklər tərəfindən tutulmayan çuxurların üstündə yerləşdirsək üzdə mərkəzləşmiş kub şəkilli yerləşməyə uyğun quruluşu alırıq.

Üzdə mərkəzləşmiş kub şəkilli və heksaqonal sıx yerləşməyə uyğun quruluşlar ona görə də optimal olur ki, bu cür quruluşlarda hər bir atom onun ətrafında həndəsi olaraq yerləşə bilən maksimal sayda atomu cəzb edə bilər. Əgər atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir, əksər metallarda və təsirsiz qazlarda olduğu kimi, əsasən sferik simmetrikdirsə bu quruluşlardan həmişə biri alınır. Bu quruluşlardan məhz hansının alınacağını müəyyən etmək üçün çox incə tədqiqatlar tələb olunur. Əgər atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir, təsirsiz qazlarda olduğu kimi, ciddi şəkildə sferik simmetrikdirsə, üzdə mərkəzləşmiş kub şəkilli quruluş alınır. Əgər atomlar arasında sferik simmetrik olmayan valent qüvvələri təsir edərsə, onda koordinasiya ədədinin qiyməti kiçik olur. Bu valent qüvvələri molekularda atomlar arasında rabitənin əmələ gəlməsini təmin edən qüvvələrə çox oxşayır.

Qeyd edək ki, üzdə mərkəzləşmiş kub şəkilli və heksaqonal sıx yerləşməyə uyğun quruluşların hər ikisi üçün fəzanın eyni ölçülü kürəciklərlə dolması eyni olub 74% təşkil edir. Hər iki quruluş üçün koordinasiya ədədi 12-dir. Bu da təsadüfi deyildir. Çünki, gördüyümüz kimi, bu iki quruluş bir-biri ilə sıx əlaqədar olub, fəzada eyni ölçülü kürələrin sıx yerləşməsi üsullarını təmsil edir.

Üzdə mərkəzləşmiş kub quruluşlu metala misal olaraq mis, heksaqonal sıx yerləşməyə uyğun quruluşa malik olan metala misal olaraq maqneziumu göstərmək olar.

Bir sıra metallar başqa növ kristal qəfəsinə-həcmdə mərkəzləşmiş kub şəkilli qəfəyə malikdir. Məsələn, dəmirin  $\alpha$  - forması, natrium və s. belə kristal qəfəyə malikdir.

16.4 cədvəlində müxtəlif metalların kristal qəfələrinin mənsub olduğu quruluş növləri göstərilmişdir.

Cədvəl 16.4

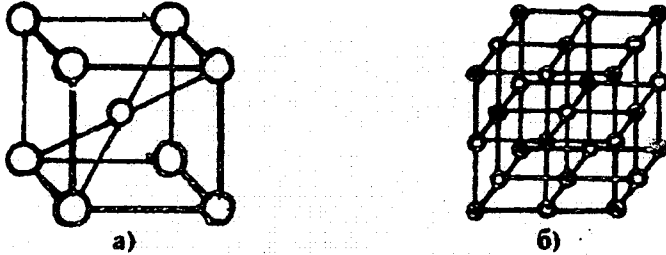
### Metalların kristallik quruluşları

Li 3	Bt 2											
Na 3	Mg 2											
K 3	Ca 1; 2	Sc 1; 2	Ti 2; 3	V 3	Cr 3	Mn -	Fe 1; 3	Co 1; 2	Ni 1; 2	Cu 1	Zn 2	
Rb 3	Sr 1	Y 2	Zr 2; 3	Nb 3	Mo 2; 3	Tc 2	Ru 1; 2	Rh 1	Pd 1	Ag 1	Cd -	
Cs 3	Ba 3	La 1; 2	Hf 2; 3	Ta 3	W 3	Re 2	Os 1; 2	Ir 1	Pt 1	Au 1	Hg -	

- 1 – üzdə mərkəzləşmiş kub;
- 2 – heksaqonal sıx yerləşmə;
- 3 – həcmdə mərkəzləşmiş kub.

Sezium xloridin quruluşu metalar üçün olan həcmdə mərkəzləşmiş kub quruluşuna uyğundur. Metallik qəfələrdən fərqli olaraq bu qəfəs iki müxtəlif hissəcikdən –  $\text{Cs}^+$  və  $\text{Cl}^-$  ionlarından təşkil olunmuşdur. 16.3 şəkildən görün-

düyü kimi, kubun mərkəzində yerləşmiş  $\text{Cs}^+$  ionu kubun təpələrində yerləşmiş 8 dənə  $\text{Cl}^-$  ionu əhatə olunmuşdur. Bunun kimi də hər bir  $\text{Cl}^-$  ionunun ətrafında 8 dənə  $\text{Cs}^+$  ionu yerləşmişdir. 16.3a şəklində  $\text{Cs}^+$  ionlarından yalnız biri göstərilmişdir, qalan 7 dənə  $\text{Cs}^+$  ionu bu elementar özəkdən kənarında yerləşmişdir.



Şəkil 16.3 a) CsCl və b) NaCl üçün kristallik quruluşlar

Natrium xlorid başqa cür quruluşa malikdir (şəkil 16.3b). Belə ki, ionlardan birinin (məsələn,  $\text{Na}^+$  ionunun) NaCl quruluşunda yerləşməsi üzə mərkəzləşmiş kub şəkilli quruluşa uğun gəlir. Belə ki, bu ionlar kubun təpələrində və onun hər üzünün ortasında yerləşir. Bu kubun mərkəzində isə  $\text{Cl}^-$  ionu yerləşir. Digər  $\text{Cl}^-$  ionları isə kubun tillərinin ortasında yerləşir.  $\text{Cl}^-$  ionları da eyni ilə  $\text{Na}^+$  kimi tor əmələ gətirir.  $\text{Na}^+$  və  $\text{Cl}^-$  ionlarının hər biri üçün koordinasiya ədədi 6-dır.

Qeyd edək ki, NaCl və CsCl quruluş növləri qeyri-üzvi maddələr üçün geniş yayılmışdır və xüsusi halda qələvi metalların bütün halogenli birləşmələri bu quruluş növünə aiddir. Adı şəraitdə CsCl, CsBr və CsI maddələri sezium xloridin kristal qəfəsinə, qələvi metalların digər halogenli birləşmələri NaCl kristal qəfəsinə malik olur. Çox yüksək temperaturalarda isə NaCl quruluşundan daha sıx olan CsCl quruluşuna polimorf keçidin olması təcrübə yolu ilə müəyyən edilmişdir.

Bir sıra bəsit maddələr (silisium, keranium, boz qalaj) almaz quruluşuna mənsub olan kristal qəfəsinə malikdir.

Sink sulfidin modifikasiyalarından biri olan sfaleritin də quruluşu almaz quruluşuna oxşardır. Bu maddənin quruluşunu almaq üçün almazın kristal qəfəsində karbon atomlarının yarısı Zn atomları ilə digər yarısını isə S atomları ilə əvəz etmək lazımdır. Sfaleritin quruluş növü atomlarının valent elektronlarının cəmi iki karbon atomunun valent elektronlarının cəminə, yəni 8-ə bərabər olan binar birləşmələr üçün xarakterikdir. Məsələn, SiC, BN, AlP, InAs, InSb, GaAs, CuCl belə quruluşa malikdir. Bu maddələri əmələ gətirən atomların xarici elektron təbəqələrindəki elektronların sayı 8-dir.

Sink sulfidin digər modifikasiyasının, yəni vyurtsitin kristal qəfəsində bir növbədən olan atomlardan biri altüzlü prizmanın təpələrində, bu prizmanın alt və üst oturacaqlarının mərkəzində və baxılan altüzlü prizmanı təşkil edən 6 dənə üçüzlü prizmalardan növbə ilə üçünün daxilində yerləşir. Digər növbədən olan atomlar isə göstərilən altı dənə üçüzlü prizmanın kənar tillərinin ortasında və içərisində digər növ atom olan prizmanın daxilində yerləşir.



Beləliklə, vyurtsitin quruluşunda bir elementin hər bir atomu digər elementin dörd atomu ilə tetraedrik əhatə olunmuşdur. Deməli, yaxın ətraf baxımından vyurtsitin və sfaleritin quruluşları bir-birindən fərqlənmir. Bu qəfəslərin fərqi ondan ibarətdir ki, sfaleritdə eyni atomların yerləşməsi üzə mərkəzləşmiş kubda olduğu kimi, vyurtsitdə isə heksaqonal sıx yerləşmədə olduğu kimidir.

Qeyd edək ki, buzun da quruluşu vyurtsitinki kimidir. Belə ki, vyurtsitdə sink və kükürd atomlarını su molekulları ilə əvəz etsək buzun quruluşunu alarıq. Buzda hər bir su molekulu digər dörd su molekulu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Oksigen atomunun  $sp^3$  hibridləşmədən alınmış orbitallarının tetraedrik bucaqlar altında yönəlməsi sayəsində buzda hidrogen rabitələri də tetraedrik bucaqlar altında yönəlmiş olur. Belə ki, oksigen atomunun hibridləşmiş orbitallarından ikisi hidrogen atomları ilə kovalent rabitə yaradır, digər ikisi isə rabitədə iştirak etməyən elektron cütləri tərəfindən tutulmuş və qonşu  $H_2O$  molekullarındakı hidrogen ionları tərəfindən cəzb olunur və hidrogen rabitəsi yaradır.

Göründüyü kimi, buzun kristallik quruluşu elədir ki, orada çoxlu boşluqlar var. Məhz bunun sayəsində buzun sıxlığı suyun sıxlığından kiçik olur. Buzun kristal qəfəsindəki boşluqlar digər molekullar məsələn, ( $CH_4$ ,  $H_2S$ ), təsirsiz qaz atomları və s. tərəfindən doldurula bilər və bunun nəticəsində özünəməxsus kimyəvi birləşmələr əmələ gələ bilər. Verilmiş maddənin kristal qəfəsinin boşluqlarına digər maddələrin molekullarının daxil edilməsi nəticəsində alınan birləşmələr klatratlar adlanır.

Müəyyən edilmişdir ki, maye halında olan suda buzun kristallik quruluşunun fraqmentləri qalmış olur. Maye suyun bir çox xassələri də məhz bununla izah edilir.

Bu indiyə qədər yalnız ümumi tərkibi AB olan bəzi quruluş növlərini nəzərdən keçirdik. Bu birləşmələrdə bir elementin bir atomuna digər elementin bir atomu düşür. İndi isə, misal olaraq,  $AB_2$  tərkibli maddələrin quruluşunu nəzərdən keçirək.

Flüoritin  $CaF_2$  quruluşunda daxili kubun təpələrində yerləşmiş 8 dənə ftor ionu 14 dənə kalsium ionu ilə əhatə olunmuşdur. Bunlardan 8-i xarici kubun təpələrində, 6-sı isə onun üzlərinin mərkəzində yerləşmişdir. Beləliklə, baxılan elementar özəkdə kalsium ionlarının sayı ftor ionlarının sayından azdır. Lakin ftor ionlarının hamısı bu elementar özəyin daxilində yerləşdiyindən onlar yalnız bu elementar özəyə mənsubdurlar. Kalsium ionları isə əksinə, yalnız bu elementar özəyə deyil, həm də, eyni zamanda digər qonşu elementar özəklərə də mənsubdurlar. Belə ki, kubun təpələrində yerləşən hər bir kalsium ionu eyni zamanda 8 dənə qonşu özəyə, üzlərin ortasında yerləşmiş hər bir kalsium ionu isə eyni zamanda iki dənə qonşu özəyə mənsub olur. Beləliklə, flüoritin hər bir elementar özəyində 8 dənə ftor ionuna orta hesabla  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$  kalsium ionu düşür ki, bu da  $CaF_2$  tərkibinə (formuluna) uyğun gəlir.

$AB_2$  növ digər geniş yayılmış quruluşa misal olaraq rutilin  $TiO_2$  quruluşunu göstərmək olar. Rutilin elementar özəyində titan atomları oturacağı kvadrat olan həcmdə mərkəzləşmiş düzbucaqlı paralelepiped, yəni həcmdə mərkəz-

lənmiş təhrif olunmuş kub əmələ gətirir. Oksigen atomları isə diaqonallarda yerləşmişdir. Bu quruluşda hər bir titan atomu onun ətrafında düzgün oktaedr əmələ gətirən 6 oksigen atomu ilə əhatə olunmuşdur. Hər bir oksigen atomu isə 3 titan atomunun əmələ gətirdiyi bərabəryanlı üçbucağın mərkəzində yerləşmişdir. Beləliklə, rutildə titan və oksigen atomlarının koordinasiya ədədi, uyğun olaraq 6 və 3-dür.

Beləliklə, aydın olur ki, tərkibi AB olan maddələrin kristallarında A və B atomlarının (ionların) ən çox rast gəlinən koordinasiya növləri aşağıdakılardır: oktaedr-oktaedr koordinasiyası-quruluş növü NaCl, kub-kub koordinasiyası-quruluş növü ZnS.

Kimyəvi tərkibi AB<sub>2</sub> olan maddələr üçün atomların (ionların) koordinasiya ədədləri 2:1 nisbətindədir. Bu halda aşağıdakı koordinasiyalar müşahidə olunur: kub-tetraedr koordinasiyası-quruluş növü CaF<sub>2</sub>, oktaedr-üçbucaq koordinasiyası-quruluş növü TiO<sub>2</sub>, tetraedr-xətti (bucaq) koordinasiyası-quruluş növü SiO<sub>2</sub>.

AB<sub>3</sub> tərkibli birləşmələrdə A və B atomlarının ionlarının koordinasiya ədədi 3:1 nisbətindədir. Bu birləşmələrin quruluşu əksər hallarda ReO<sub>3</sub> quruluş növünə uyğun gəlir.

Kimyəvi tərkibi A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> olan koordinasiyalı kristallarda atomların (ionların) koordinasiya ədədi 6:4 nisbətindədir və bu, oktaedr-tetraedr koordinasiyasına uyğun gəlir. Belə birləşmələrin quruluşu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quruluş növünə uyğun gəlir.

Yuxarıda yalnız iki element daxil olan koordinasiyalı birləşmələr nəzərdən keçirildi. Qeyd edək ki, üç-dörd elementdən təşkil olunmuş koordinasiyalı birləşmələrin də quruluşunu binar birləşmələrin quruluşuna oxşar şəkildə öyrənmək olar. Məsələn, korundun ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quruluşunun törəməsi FeTiO<sub>3</sub> ilmenit mineralının quruluşunu verir. Belə ki, ilmenit kristalını almaq üçün  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalında Al atomlarının əvəzinə növbə ilə Fe və Ti atomlarını yerləşdirmək lazımdır.

Ilmenit kristalında isə Fe atomlarını Mg, Mn, Ni, Co, Cd atomları ilə, Ti atomlarını isə V, Nb, Rh, Mn və s. atomları ilə əvəz etmək olar. Beləliklə, ilmenit quruluş növünün nümayəndələrinə misal olaraq MgTiO<sub>3</sub>, MnTiO<sub>3</sub>, CoTiO<sub>3</sub>, CdTiO<sub>3</sub>, FeVO<sub>3</sub>, FeRhO<sub>3</sub>, CoMnO<sub>3</sub> və s. göstərmək olar.

Perovskit CaTiO<sub>3</sub> mineralının quruluşu ReO<sub>3</sub> quruluş növünə mənsubdur. Belə ki, CaTiO<sub>3</sub> kristalında Ti atomları Re atomlarını əvəz edir və Ca atomları elementar kubik özəklərinin mərkəzində yerləşirlər. CaTiO<sub>3</sub> kristalında oktaedrin mərkəzində yerləşmiş hər bir titan atomu ilə, hər bir Ca atomu isə kubun tillərinin ortasında yerləşmiş 12 oksigen atomu ilə əhatə olunmuşdur. Perovskit quruluş növünə mənsub olan birləşmələrə misal olaraq ABO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub>, AgTaO<sub>3</sub>, BeGeO<sub>3</sub>, BaSnO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, LaCrO<sub>3</sub>, ABF<sub>3</sub>-KMgF<sub>3</sub>, KNiF<sub>3</sub>, KZnF<sub>3</sub>, ABCl<sub>3</sub>-CsCdCl<sub>3</sub>, CsHgCl<sub>3</sub>, CsHgCl<sub>3</sub>, CsAuCl<sub>3</sub>, CsCaCl<sub>3</sub>, ABS<sub>3</sub>-SrTiS<sub>3</sub> və s. göstərmək olar.

ZnS quruluş növünün törəməsinə misal olaraq isə xalkokiprit CuFeS<sub>2</sub> mineralının quruluşunu göstərmək olar. Bu quruluşu almaq üçün ZnS kristalında Zn atomlarını növbə ilə Ca və Fe atomları ilə əvəz etmək lazımdır.

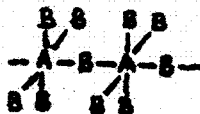
## § 16.7. Adalı, zəncirli və laylı kristallik quruluşlar

Bir çox kristal qəfəslərində izole olunmuş adalar, sonsuz zəncirlər və laylar (torlar) əmələ gətirən atom qrupları mövcud olur. Məhz buna uyğun olaraq da adalı, zəncirli və laylı kristallik quruluş anlayışı meydana çıxmışdır. Adacıqlar, zəncirlər və laylar rolunu adətən, molekullar və kompleks birləşmələrin ionları oynayır.

Adalı kristal qəfəslərə misal olaraq molekulyar kristalların, həm də mürəkkəb ionlardan təşkil olunmuş ion kristalların qəfəslərini göstərmək olar. Belə qəfəslərdə özləri müstəqil şəkildə mövcud ola bilən quruluş vahidləri (molekullar və ionlar) kristal qəfəsinin düyün nöqtələrində yerləşir. Məsələn,  $K_2[SiF_6]$  və  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  kristallarında özləri oktaedrik quruluşa malik olan  $SiF_6$  və  $Ni(NH_3)_6^{2-}$  kompleks ionları adalar rolunu oynayır.

Kimyevi birləşmələri əmələ gətirən zəncirlərin və layların bəzi növlərini nəzərdən keçirək. Fərz edək ki, A atomu üçün xarakterik koordinasiya ədədi 6-dır və o, B atomları ilə birləşərək  $AB_6$  oktaedrik qruplaşmasını əmələ gətirir. Əgər belə oktaedrik quruluş vahidləri arasında rabitə yoxdursa, onda adalı quruluş alınır. Əgər bu oktaedrik quruluş vahidləri bir-biri ilə birləşirsə, onda onların birləşməsi üsulundan asılı olaraq, aşağıdakı hallar mümkündür.

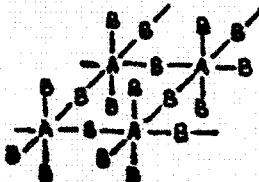
1. Oktaedrik quruluş vahidi  $AB_6$  öz qonşusu ilə yalnız bir təpə vasitəsilə birləşir. Bu zaman stexiometrik tərkibi  $AB_5$  olan sonsuz zəncir alınır:



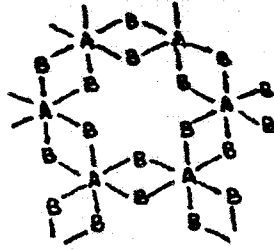
2. İki qonşu  $AB_6$  oktaedrləri iki təpə, yəni bir til vasitəsilə bir-biri ilə birləşir və nəticədə stexiometrik tərkibi olan sonsuz zəncir əmələ gəlir:



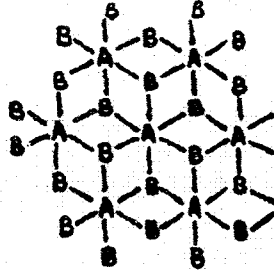
3. Hər bir  $AB_6$  oktaedrik quruluş vahidi dörd dənə qonşusu ilə təpələr vasitəsilə birləşir və bu zaman stexiometrik tərkibi  $AB_4$  olan müstəvi iki ölçülü lay əmələ gəlir:



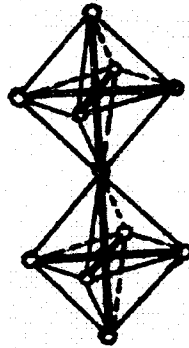
4.  $AB_6$  oktaedrik vahidləri öz aralarında 3 til vasitəsilə birləşərək stexiometrik tərkibi  $AB_3$  olan lay əmələ gətirir:



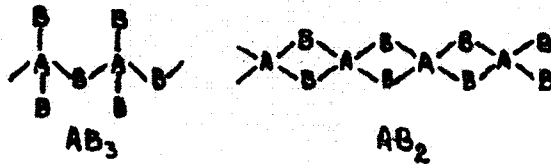
5. Hər bir  $AB_6$  oktaedri 6 dənə qonşusu ilə tilləri vasitəsilə birləşərək stexiometrik tərkibi  $AB_2$  olan lay əmələ gətirir:



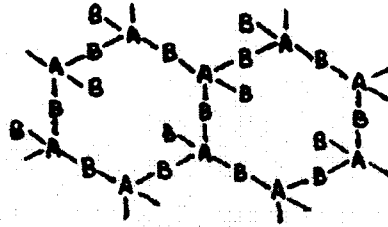
6. Hər bir  $AB_6$  oktaedri bütün təpələri vasitəsilə 6 dənə qonşusu ilə birləşərək stexiometrik tərkibi  $AB_3$  olan üçölçülü koordinasiyalı qəfəs əmələ gətirir:



Buna oxşar olaraq, tetraedrik  $AB_4$  quruluş vahidlərinin bir-biri ilə birləşərək zəncirli, laylı və koordinasiyalı quruluşlar əmələ gətirdiyini göstərmək olar. Məsələn,  $AB_4$  tetraedrləri bir təpə vasitəsilə birləşdikdə stexiometrik tərkibi  $AB_3$ , iki təpə (və ya bir til) vasitəsilə birləşdikdə isə stexiometrik tərkibi  $AB_2$  olan zəncir əmələ gəlir:



$AB_4$  tetraedrlərinin üç təpə vasitəsilə birləşməsi nəticəsində stexiometrik tərkibi  $A_2B_5$  olan laylı quruluş əmələ gəlir:



Əgər  $AB_4$  tetraedrik quruluş vahidlərindən hər biri 4 təpəsi vasitəsilə dörd qonşusu ilə birləşsə, nəticədə stexiometrik tərkibi  $AB_2$  olan koordinasiyalı quruluş adlanır.

Qeyd edək ki, quruluş vahidlərini dimer, zəncir, lay, üçölçülü karkas kimi birləşdirən körpü (ümumi təpələr) rolunu adətən, halogen, oksigen, kükürd, azot atomları, həm də  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $OO$  və s. kimi atom qrupları oynayır. Bu zaman körpü birqat, ikiqat və nadir hallarda üçqat olub bilər:



B atomu F və O olduqda birqat, Cl və S olduqda isə ikiqat və ya üçqat körpülər əmələ gəlir. Bu, körpü yaradan B atomlarının ölçülərindəki fərqlə izah olunur.

Körpü yaradan atomların təbiətə bir-birindən fərqlənməsi nəticəsində verilməmiş elementin eyni növlü birləşmələri quruluşca bir-birindən kəskin fərqlənir. Məsələn, Be (II) və Si (IV) üçün koordinasiya ədədinin 4 olması və tetraedrik quruluş vahidi xarakterikdir. Lakin  $BeF_2$  və  $SiO_2$  birləşmələrində tetraedrik quruluş vahidləri birləşərək koordinasiyalı kristal quruluşu,  $BeCl_2$  və  $SiS_2$  birləşmələrində isə zəncir əmələ gətirirlər.

Ftorid və oksidlərin onlarla eyni növlü olan xlorid və sulfidlərdən xassəcə əsaslı şəkildə fərqlənməsinin səbəbi məhz indi aydın olur. Məsələn,  $BeF_2$  və  $SiO_2$  çətin əriyən, suda həll olunmayan, kimyəvi cəhətdən fəal olmayan maddələr olduğu halda,  $BeCl_2$  və  $SiS_2$  maddələrinin ərimə temperaturu xeyli aşağıdır, onların suda həll olması və kimyəvi fəallığı isə xeyli yüksəkdir.

## § 16.8. İon kristallarının rabitə enerjisi

Bir çox qeyri-üzvi maddələrdə hissəciklər arasında kimyəvi rabitə ion rabitəsinə yaxın olduğu üçün ion kristallar qeyri-üzvi kimya üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Ona görə də ion kristal qəfəsin rabitə enerjisinin hesablanması vacib məsələlərdən biridir. Çünki kristal qəfəsin enerjisi kristalların möhkəmliyini, həll olunmasını və digər xassələrini təyin edir. Kristal qəfəsin enerjisini bilərək həll olunan maddənin ionlarının həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsirinin enerjisini, yəni solvatlaşma enerjisini tapmaq olar ki, məhlullarda maddənin özünü necə aparması məhz bu kəmiyyətdən xeyli dərəcədə asılıdır.

İon kristalın rabitə enerjisi dedikdə, onu bir-birindən sonsuz uzaq məsafədə yerləşən ionlara parçalamaq üçün kristala verilən enerji (adətən istilik enerjisi) başa düşülür. Məsələn, NaCl kristalı üçün rabitə enerjisi onu bərk haldan buxar halına keçirmək üçün lazım olan enerji, NaCl hissəciklərinin dissosiasiyası enerjisi və Na və Cl atomlarının ionlaşma enerjisi kimi üç enerjinin cəminə bərabərdir. Aydınır ki, kristalın rabitə enerjisi, ionların tarazlıq vəziyyətində yerləşdiyi halın enerjisi ilə onların bir-birindən sonsuz uzaq məsafədə yerləşdiyi halın enerjisinin fərqi ilə əlaqədar olmalıdır. Belə ki, kristalın rabitə enerjisi kristaldakı ionların N sayının potensial enerjinin minimum  $U(r_0)$  hasilinə bərabər olan kəmiyyətə yaxın olmalıdır.

İon kristalların rabitə enerjisi həm nəzəri yolla hesablanır, həm də təcrübə yolla təyin oluna bilər. Əvvəlcə nəzəri hesablamaya baxaq. Bu məqsədlə iki atom (və ya iki ion) arasındakı qarşılıqlı təsirin potensial enerjisini təyin edən (11.28) ifadəsini bir daha nəzərdən keçirək. Çoxlu atomlar daxil olan bərk cisimdə hər bir atomun bütün digər atomlarla qarşılıqlı təsirini nəzərə almaq lazımdır. Bu qarşılıqlı təsirdə həmin atomun yalnız yaxın qonşuları deyil, ondan uzaqda yerləşən atomlar da iştirak edir. Kulon qüvvələri uzaq məsafələrə təsir edən qüvvələr olduğundan ion kristalında bu amil xüsusilə mühüm rol oynayır. Məsələn, NaCl kristalında hər bir  $\text{Na}^+$  ionu yaxın qonşusu olan  $r$  məsafəsində yerləşən altı dənə  $\text{Cl}^-$  ionu ilə cəzətmə və itələmə qarşılıqlı təsirində olur. Bundan başqa həmin  $\text{Na}^+$  ionu növbəti yaxın qonşusu olan 12 dənə  $\text{Na}^+$  ionu ilə itələmə qarşılıqlı təsirində olacaqdır. Lakin bu ionlar arasındakı məsafə  $r\sqrt{2}$  olduğundan yaxın məsafəyə təsir qüvvəsi olan itələmə qüvvəsi xeyli kiçik olur. Baxılan  $\text{Na}^+$  ionunun növbəti qonşuları ondan  $r\sqrt{3}$  məsafəsində yerləşən 8 dənə  $\text{Cl}^-$  ionu olacaqdır və s. Bundan başqa bu kulon qarşılıqlı itələmə təsir qüvvəsi  $\text{Cl}^-$  ionları tərəfindən də müəyyən qədər azaldılır. Bu qayda ilə mühakimə apararaq ion kristalında verilmiş ionun bütün digər ionlarla qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisi üçün (11.28) ifadəsinə oxşar olaraq,

$$u(r) = -\alpha \frac{A}{r^m} + \beta \frac{B}{r^n} \quad (16.1)$$

ifadəsini yazmaq olar. Burada  $r$  yaxın qonşu ionlar arasındakı məsafədir. Bütün qonşularla qarşılıqlı təsiri nəzərə alan  $\alpha$  və  $\beta$  sabitləri vahiddən çox da fərqli olmurlar. Hər bir kristallik quruluş üçün bu sabitləri dəqiq hesablamaq mümkündür. Müəyyən edilmişdir ki, əgər verilmiş ionun daha uzaq qonşularla tədricən kiçilən qarşılıqlı təsirlərini də nəzərə alsaq, son nəticə bir dənə qonşu ionla qarşılıqlı təsirin enerjisindən çox da fərqlənməyəcəkdir.

Məsələn, NaCl kristalı üçün

$$u = u_1 + u_2 + u_3 \dots = -6 \frac{e^2}{r} + 12 \frac{e^2}{r\sqrt{2}} - 8 \frac{e^2}{r\sqrt{2}} + \dots \quad (16.2)$$

sırası yazılır və son nəticədə  $U = -1,7475 \frac{e^2}{r}$  adlanır.

Qeyd edək ki, kristalın rabitə enerjisini hesablamaq üçün ifadəni molekulun rabitə enerjisi üçün düsturun tapılmasına oxşar yolla (bax: § 11.4) almaq olar. Bunun üçün əvvəlcə (16.1) ifadəsində itələməyə uyğun həddin qarşısındakı  $\beta$  B əmsalını iki ən yaxın qonşu arasındakı  $d$  tarazlıq məsafəsi ilə ifadə edək. (Qeyd edək ki, kristalda iki ion arasındakı  $d$  tarazlıq məsafəsi həmin ionlardan təşkil olunmuş molekuldakı  $r_0$  tarazlıq məsafəsindən bir qədər fərqlənir.) (16.1) ifadəsini differensiallayaraq

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=d} = 0 \quad (16.3)$$

şərtinə əsasən tapırıq ki,

$$\beta B = \frac{m}{n} \alpha A d^{n-m} \quad (16.4)$$

Bu ifadəni (16.1)-də yerinə yazaraq

$$U(r) = -\alpha \frac{A}{d^m} \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^m - \frac{m}{n} \left( \frac{d}{r} \right)^n \right] \quad (16.5)$$

alırıq. Bu ifadə kristal qəfəsdə baxılan ionun bütün digər ionlarla qarşılıqlı təsirinin enerjisini təyin edir. Bu enerjinin minimum qiyməti

$$U(d) = -\alpha \frac{A}{d^m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \quad (16.6)$$

indi isə bir molun rabitə enerjisini  $U_0$  tapaq. Bir molda  $N_A$  sayda molekul olduğundan,  $2N_A$  sayda ion vardır;  $N_A$  - Avogadro ədədidir. Hər bir ion cütü arasındakı qarşılıqlı təsirin bir dəfə nəzərə alınmasını təmin etmək üçün  $1/2$  vuruğu da daxil edilməlidir. Bundan başqa kristal qəfəsin rabitə enerjisi müsbət kəmiyyət olmalıdır. Çünki, tərifə görə bu, qəfəsi dağıtmaq üçün ona verilən enerjidir. Kristalın sərbəst ionlardan yaranması zamanı ayrılan enerji isə mənfi işarəli olub, ədədi qiymətcə rabitə enerjisinə bərabər olmalıdır. Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq ion kristal maddənin bir molunun rabitə enerjisi üçün

$$U_0 = -N_A \cdot U(d) = \alpha N_A \frac{A}{d^m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \quad (16.7)$$

ifadəsini yaza bilərik. Birvalentli onlardan təşkil olunmuş kristallar üçün  $m=1$ ,  $A=e^2$  olduğunu nəzərə alsaq (bax: § 11.4) (16.9) ifadəsi aşağıdakı şəkllə düşər:

$$U_0 = \alpha N_A \frac{e^2}{d} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (16.8)$$

Göründüyü kimi, (16.8) ifadəsi ilə təyin olunan  $U_0$  enerjisi iki dənə birvalentli iondan təşkil olunmuş molekulun (11.36) rabitə enerjisindən,  $r_0$  məsafəsi əvəzinə  $d$  yazmaqla,  $\alpha$  vuruğu dəqiqliyi ilə,  $N_A$  dəfə çoxdur.  $\alpha$  vuruğu onu ilk dəfə NaCl kristalı üçün 1918-ci ildə hesablanmış Madenlunqun şərafinə Madenlunq sabiti adlanır. 16.5 cədvəlində bəzi kristal qəfəs növləri üçün Madelunq sabitinin qiymətləri verilmişdir.

Kristal qəfəsin bəzi növləri üçün Madelunq sabiti  $\alpha$ 

Quruluş növü	Koordinasiya ədədi	$\alpha$
Natrium xlorid NaCl	Na 6 ; Cl 6	1,7475
Seziyum xlorid CsCl	Cs 8 ; Cl 8	1,763
Sfalerit ZnS	Zn 4 ; S 4	1,638
Vyursit	Zn 4 ; S 4	1,641
Kalsium ftorid CaF <sub>2</sub>	Ca 8 ; F 4	2,520
Rutil TiO <sub>2</sub>	Ti 6 ; O 3	2,408

Bu cədvəldən göründüyü kimi, Madelunq sabitinin qiyməti vahiddən böyükdür. Məhz buna görə də ion rabitəli molekulardan kristalın əmələ gəlməsi xeyli miqdar enerjinin ayrılması, kristalın molekulardan ibarət olan qaza çevrilməsi, yəni sublimasiya isə, əksinə, enerji sərf olunması ilə müşayiət olunur. İon kristallarının ərimə temperaturunun və sublimasiya istiliyinin yüksək olmasının səbəbi də budur.

Qeyd edək ki, (16.8) düsturu ilə hesablanmış rabitə enerjisinin qiyməti təcrübədən tapılmış qiymətlə çox yaxşı uyğun gəlir. Məsələn, NaCl üçün kalorimetrlik ölçmələr nəticəsində  $U_0=183$  kkal/mol qiyməti tapılmışdır. (16.8) düsturuna əsasən NaCl üçün hesablama aparmaqdan ötəri ionlar arasındakı  $d$  tarazlıq məsafəsini bilmək lazımdır. Hər bir vahid həcmdə olan ionların sayı  $1/d^3$  olar. NaCl quruluşunda molekulaların sayı ionların sayından 2 dəfə az olduğu üçün vahid həcmdəki molekulaların sayı  $1/2d^3$  və onda sıxlıq

$$\rho = \frac{M}{2d^3 N_A} \quad (16.9)$$

olar. Burada  $M$ -molyar kütlədir.  $\rho = 2,16 \frac{g}{sm^3}$ ,  $M=58,4g/mol$  olduğunu nəzərə alsaq  $d=2,81 \cdot 10^{-8} sm$  tapırıq. Onda (16.8) düsturunda  $n=9$  götürərək  $U_0=184$  kkal/mol olduğunu tapırıq ki, bu da yuxarıda göstərilən təcrübə qiymətlə çox yaxşı uyğun gəlir. Bu uyğunluq isə bir daha sübut edir ki, NaCl kristalında kimyəvi rabitə həqiqətən əsasən ion rabitəsidir.

(11.33) və (16.4) ifadələrini müqayisə edərək görürük ki, bərk cisimlərdə ionlar arasındakı  $d$  tarazlıq məsafəsi izolə olunmuş molekularda ionlar arasındakı  $r_0$  tarazlıq məsafəsindən müəyyən qədər fərqlənir.

$$d = r_0 \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (16.10)$$

yəni  $d$  kəmiyyəti  $r_0$ -dan böyükdür. İtləmə qüvvələri yaxın məsafəyə təsir etdiyindən belə hesab etmək olar ki, Na<sup>+</sup> ionunun yalnız altı yaxın qonşu Cl<sup>-</sup> ionu ilə itələmə qarşılıqlı təsiri əsas pay verir və buna görə də NaCl kristalı üçün  $\beta \approx 6$  götürülə bilər. Baxılan hal üçün  $\alpha = 1,7475$ ,  $n=9$  və  $m=1$  olduğundan



$$d = r_0 \left( \frac{6}{1,7475} \right)^{\frac{1}{8}} = 1,16r_0 \quad (16.11)$$

alırıq. Təcrübi yolla isə  $d=1,12 r_0$  olduğu alınır ki, bu da (16.11) nəzəri qiyməti ilə çox yaxşı uyğun gəlir.

Çoxvalentli ionlardan təşkil olunmuş kristal qəfəsin rabitə enerjisi üçün isə, (11.39) düsturuna uyğun olaraq

$$U_0 = \frac{\varphi z_1 z_2 N_A e^2}{d_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (16.12)$$

ifadəsini yazmaq olar. Məsələn, CaS kristalı NaCl quruluşuna malikdir və onların qəfəs sabitləri də təqribən eynidir (1% fərqlənir). Ona görə də CaS üçün,  $z_1=z_2=2$  olduğunu nəzərə alaraq, (16.12) düsturuna əsasən  $U_0=732$  kkal/mol olduğunu tapırıq.

Qeyd edək ki, (11.36) və (16.8) ifadələrinə daxil olan Born itələmə əmsalı  $n$  kristalların  $\chi$  sıxılmasına əsasən

$$n = 1 + \frac{18d^4}{\chi d e^2} \quad (16.13)$$

düsturu vasitəsilə təyin olunur. Kristalın sıxılması dedikdə həcmnin tətbiq olunan  $P$  təzyiqinin hər vahidinə düşən nisbi azalması başa düşülür:

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (16.14)$$

Kristalı sıxdıqda ionlar arasındakı  $r$  məsafəsi (bax: 16.5) kiçilir və nəticədə potensial enerji  $dU$  dəyişməsinə təzyiq qüvvəsinin  $PdV$  işinə əks işarə ilə bərabər olduğunu nəzərə alsaq

$$PdV = -dU, \quad P = -\frac{dU}{dV}, \quad \frac{dP}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2} \quad (16.15)$$

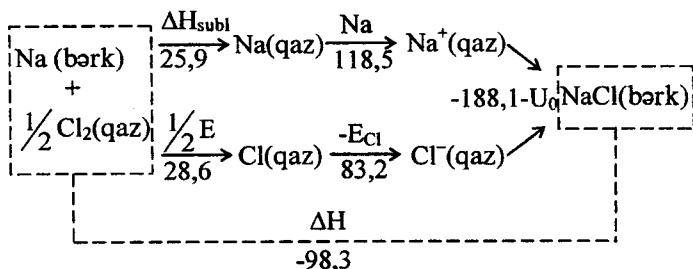
yaza bilərik. (16.9) ifadəsindən isə görünür ki, kristalın həcmi

$$V = \beta r^3 \quad (16.16)$$

götürülə bilər. Burada  $r$  -ionlar arasındakı məsafə,  $\beta$  isə kristalın quruluşundan asılı olan əmsaldır; NaCl növlü metallar üçün  $\beta = 2N_A$  olur.

$\chi$  və  $d$  kəmiyyətlərini bilərək (16.13) düsturuna əsasən  $n$  əmsalını hesablamaq olar. Kristalın sıxılması  $\chi$  təcrübədən tapılır. Belə ölçmələr nəticəsində  $n$  üçün §11.4-də göstərdiyimiz qiymətlər tapılmışdır.

İndi isə kristal qəfəsin enerjisinin təcrübədə necə təyin olunmasına baxaq. Bunun üçün Born-Qaber dövrünü təşkil edən bir sıra proseslərin enerji effektlərini bilmək lazımdır. Misal olaraq NaCl üçün bu dövrü nəzərdən keçirək. Bu dövrdə



b\u00e9rk metallik natriumdan v\u00e9 qaz hal\u00fcdnda olan xlorlardan kristallik natrium xlorid\u00e9 fikr\u00e9n ke\u00e7idin iki yolu g\u00f6st\u00e9rilmi\u015fidir. Birinci halda natrium v\u00e9 xlor  $\text{Na}^+$  v\u00e9  $\text{Cl}^-$  ionlarına \u00e7evrilir v\u00e9 onlardan b\u00e9rk natrium xlorid \u00e9m\u00e9l\u00e9 g\u00e9lir.

Kristallik q\u00e9f\u00e9sin rabit\u00e9 enerjisinin yuxarıda g\u00f6st\u00e9rdiyimiz t\u00e9rifin\u00e9 uy\u011fun olaraq, qaz hal\u00fcdnda olan  $\text{Na}^+$  v\u00e9  $\text{Cl}^-$  ionlarından  $\text{NaCl}$  kristal\u00e9 \u00e9m\u00e9l\u00e9 g\u00e9l\u00e9rk\u00e9n \u00e9d\u00e9di qiym\u00e9tc\u00e9 h\u00e9min enerjiy\u00e9 b\u00e9rab\u00e9r olan  $U_0$  enerjisi ayrılır.  $\text{Na}^+$  ionlarını almaq \u00fc\u00e7\u00fcn metal natriumu buxara \u00e7evirm\u00e9k laz\u00fcdm\u00fdr. Bunun \u00fc\u00e7\u00fcn is\u00e9 termokimy\u00e9vi \u00fcsullarla t\u00e9yin edil\u00e9 bil\u00e9n  $\Delta H_{\text{subl}}$  sublimasiya enerjisi s\u00e9rf olunmalıdır.

Sonra is\u00e9  $I_{\text{Na}}$  ionla\u015fma enerjisi s\u00e9rf ed\u00e9r\u00e9k alınan atomları ionla\u015fdırmaq laz\u00fcdm\u00fdr. İonla\u015fma enerjisini t\u00e9yin etm\u00e9k \u00fc\u00e7\u00fcn \u00fcsullar m\u00f6vcuddur (bax: §24). Xlor ionlarını almaq \u00fc\u00e7\u00fcn \u00e9vv\u00e9lc\u00e9  $\text{Cl}_2$  molekulunda kimy\u00e9vi rabit\u00e9ni qırmaq laz\u00fcdm\u00fdr. Bu zaman bir d\u00e9n\u00e9 xlor atomu \u00fc\u00e7\u00fcn  $E_{\text{rab}}/2$  enerjisi s\u00e9rf olunur; sonra h\u00e9r bir xlor atomuna natrium atomundan ayrılmış elektron birl\u00e9\u015fir v\u00e9 bu zaman xlor atomunun elektrona h\u00e9risliyin\u00e9 b\u00e9rab\u00e9r olan  $E_{\text{Cl}}$  enerjisi ayrılır.

İkinci halda xlor v\u00e9 natriumdan bilavasit\u00e9  $\text{NaCl}$  kristal\u00e9 alınır. Bu prosesin enerji effekti sad\u00e9c\u00e9 olaraq b\u00e9sit madd\u00e9l\u00e9rd\u00e9n natrium xloridin \u00e9m\u00e9l\u00e9g\u00e9lm\u00e9 istiliyidir  $\Delta H_{\text{\u00e9m\u00e9l\u00e9 g\u00e9lm\u00e9}}$

Hess qanununa g\u00f6r\u00e9 prosesin istilik effekti onun hans\u00e9 yolla getm\u00e9sind\u00e9n asılı olmay\u00fcd, sistemin yalnız ba\u015flang\u00fcdic v\u00e9 son halları il\u00e9 t\u00e9yin olunur. Yuxarıda baxılan prosesin h\u00e9r iki variantında ba\u015flang\u00fcdic v\u00e9 son hallar eyni oldu\u011fundan birinci variantdak\u00e9 enerji effektl\u00e9rinin yekun c\u00e9mi ikinci variantın enerji effektin\u00e9, y\u00e9ni  $\Delta H_{\text{\u00e9m\u00e9l\u00e9 g\u00e9lm\u00e9}}$  istiliyin\u00e9 b\u00e9rab\u00e9r olmalıdır:

$$\Delta H_{\text{\u00e9m\u00e9l\u00e9 g\u00e9lm\u00e9}} + \Delta H_{\text{subl}} + J_{\text{Na}} + \frac{1}{2} E_{\text{rab}} - E_{\text{Cl}} - U_0 \quad (16.17)$$

buradan

$$U_0 = -\Delta H_{\text{\u00e9m\u00e9l\u00e9 g\u00e9lm\u00e9}} + \Delta H_{\text{subl}} + J_{\text{Na}} + \frac{1}{2} E_{\text{rab}} - E_{\text{Cl}} \quad (16.18)$$

(16.18) ifad\u00e9sinin sa\u011f t\u00e9r\u00e9fin\u00e9 daxil olan b\u00fct\u00fcn k\u00e9miyy\u00e9tl\u00e9r t\u00e9cr\u00fcb\u00e9d\u00e9 \u00f6l\u00e7\u00fcle bildiyind\u00e9n,  $U_0$  k\u00e9miyy\u00e9tini t\u00e9cr\u00fcbi yolla t\u00e9yin etm\u00e9k m\u00fcmk\u00fcnd\u00e9r.  $\text{NaCl}$  \u00fc\u00e7\u00fcn yuxarıda g\u00f6st\u00e9ril\u00e9n Born-Qaber d\u00f6vr\u00fcnd\u00e9ki b\u00fct\u00fcn prosesl\u00e9rin enerji effektl\u00e9ri kkal il\u00e9 g\u00f6st\u00e9rilmi\u015fidir.

B\u00e9zi birl\u00e9\u015fm\u00e9l\u00e9rin kristall q\u00e9f\u00e9sl\u00e9ri \u00fc\u00e7\u00fcn rabit\u00e9 enerjisinin t\u00e9cr\u00fcb\u00e9d\u00e9n tapılan qiym\u00e9tl\u00e9ri 16.6 c\u00e9dv\u00e9lind\u00e9 verilmi\u015fidir. Bu c\u00e9dv\u00e9ld\u00e9n g\u00f6r\u00fcn\u00e9r ki, birqat ionlardan t\u00e9\u015fil olunmu\u015f duzlar \u00fc\u00e7\u00fcn kristal q\u00e9f\u00e9sin enerjisi 200 kkal/mol t\u00e9rti-

bində, çoxvalentli ionlardan təşkil olunmuş maddələr üçün isə həmin kəmiyyət xeyli böyükdür.

Cədvəl 16.6

Bəzi maddələrin kristall qəfəslərinin enerjisi (kkal/mol)

Kation	Anion					
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
Li <sup>+</sup>	247	202	191	177	703	-
Na <sup>+</sup>	219	184	177	165	623	-
K <sup>+</sup>	194	169	162	153	563	-
Rb <sup>+</sup>	186	164	158	149	544	-
Cs <sup>+</sup>	179	156	151	144	527	-
Be <sup>2+</sup>	826	713	692	670	1080	-
Ca <sup>2+</sup>	617	525	508	487	842	722
Mg <sup>2+</sup>	689	595	577	553	940	778
Sr <sup>2+</sup>	580	504	489	467	791	687
Ba <sup>2+</sup>	547	468	463	440	747	656
Zn <sup>2+</sup>	718	642	633	620	970	852
Cd <sup>2+</sup>	662	598	593	563	911	802
Hg <sup>2+</sup>	-	624	624	630	940	842
Zb <sup>2+</sup>	590	634	528	497	850	732
Mn <sup>2+</sup>	-	589	555	542	920	841
Cu <sup>2+</sup>	-	660	652	-	990	890

Kristal qəfəsin enerjisini təyin etmək üçün yuxarıda göstərilən nəzəri və təcrübi üsullar dəqiq nəticələr versə də, onların tətbiqi bəzi çətinliklərlə qarşılaşır. Bu çətinliklər, həmin üsullardan istifadə etdikdə, bəzi kəmiyyətlərin təyini ilə əlaqədardır. Məsələn, Madelunq sabitini hesablamaq üçün maddənin kristallıq quruluşunu hökmən bilmək lazımdır ki, bunun üçün də kristalların mürəkkəb rentgenoqramlarından istifadə etmək tələb olunur. Kristalın  $\chi$  sıxılmasının təyini heç də bütün laboratoriyalarda mövcud olmayan yüksək təzyiqlər texnikası ilə əlaqədardır. Ona görə də, kristal qəfəsin enerjisini təyin etmək üçün A.F.Kapustinskiyin təklif etdiyi düsturdan istifadə etmək daha əlverişlidir; bu düsturdan istifadə edərək  $U_0$  kəmiyyətini hesablamaq üçün yalnız ion radiuslarını bilmək kifayətdir.

A.F.Kapustinski müəyyən etmişdir ki, müxtəlif maddələr üçün Madelunq sabiti duzun molekuluna daxil olan atomların sayı ilə təqribən mütənasibdir. Bundan başqa təklif olunmuşdur ki, bütün birləşmələr üçün  $n$  Born itələmə əmsalını eyni hesab etmək və ionlar arası  $d$  məsafəsini kation və anionun radiusları cəmi kimi götürmək olar. Onda (16.12) ifadəsi

$$U_0 = \frac{AZ_K Z_A e^2 \sum n}{r_K + r_A} \quad (16.19)$$

şəklinə düşür. Burada  $A$ -sabit kəmiyyət,  $\sum n$ -duzun molekuluna daxil olan ionların sayı (məsələn,  $\text{CaCl}_2$  üçün  $\sum n=3$ ),  $z_K e$  və  $z_A e$  -kation və anionun yükü,  $r_K$  və  $r_A$  kation və anionun radiusudur. Kristallıq qəfəslərin enerjisi üçün

olan qiymətlərə əsasən müəyyən edilmişdir ki,  $U_0$  kəmiyyəti kkal/mol,  $r$  isə Å ilə ölçülsə  $A=256,1$  olur.

A.F.Kapustinskiyin təklif etdiyi (16.19) düsturu (16.12) Born düsturuna nisbətən xeyli sadə olmasına baxmayaraq dəqiqliyi heç də pis olmayan nəticələr verir və bir çox müxtəlif elm sahələrində geniş istifadə olunur.

### § 16.9. Kristallarda defektlər

Hissəciklərin nizamlı düzülüşü pozulmayan və eyni elementar qəfəslərin təkrarlanması nəticəsində alına bilən kristal qəfəslər əslində ideal quruluşlardır. Belə ki, real kristallarda nizamlı düzülüşün və kimyəvi tərkibin pozulması halları, yəni defektlər müşahidə olunur. Kristallarda defektlərin olmasını bir çox təcrübi faktlar, xüsusilə möhkəmliyin ölçülməsi sübut edir: kristal ideal hal üçün gərginliyin gözlənilən qiymətindən yüz dəfələrlə kiçik olan gərginliklərdə dağılır.

Defektlər kristalların təkcə mexaniki xassələrinə deyil, həm də fiziki və kimyəvi xassələrinə də kəskin təsir göstərir.

Kristallardakı defektlərin əsas növləri aşağıdakı sxemdə göstərilmişdir:

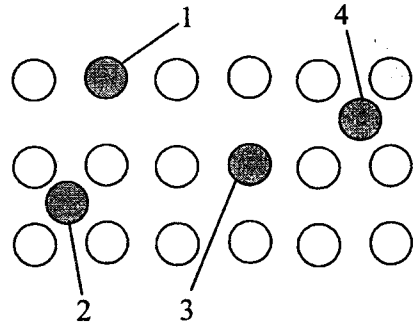
Nizamlı düzülüşün pozulması ilə əlaqədar defektlər		Kimyəvi tərkibin defektləri	
1. qəfəsin nöqtəvi defektləri 2. dislokasiyalar 3. dənələrin, səthin sərhədləri	boş düyünlər, düyünlər arasında atomlar	1. Aşqarlar 2. Çöküntülər	əvəzətmə daxil etmə (yeritmə)

Nizamlı düzülüşün pozulması ilə əlaqədar olan defektlər kristalda başqa atomların iştirakı ilə əlaqədar olmadığı halda, kimyəvi tərkibin defektləri maddənin kimyəvi cəhətdən tam təmiz olmadığı yəni bu maddədə başqa maddənin də atomlarının iştirak etdiyini göstərir. Ayrı-ayrı atomlar tərəfindən yaradılan defektlər, yəni qəfəsin defektləri və aşqarlar nöqtəvi defektlər adlanır.

Dislokasiyalar xətti defektlərdir. Dislokasiya «sürüşmə» deməkdir. Ona görə də kristalda dislokasiyanın olması göstərir ki, kristalın bir hissəsi digərinə nisbətən sürüşmüşdür. Dənələrin və səthlərin sərhədləri səth defektləri olub, ayrı-ayrı kristalları əhatə edən daxili və xarici səthlərlə əlaqədardır. Nəhayət, çöküntü əmələ gətirən maddələr baxılan kristalın həcmində müəyyən hissəsini tutur, yəni çöküntü defektləri həcmi defektlərdir.

Kimyəvi tərkibin defektləri əsas kristal təşkil edən atomlardan fərqli olan atomlardan, yəni başqa maddələrin baxılan kristala daxil olan atomlarından ibarətdir. Bu atomlar kristalın daxilində bir-bir yerləşirsə, defekt aşkar adlanır. Həmin atomlar kristalın daxilində kifayət qədər böyük aqreqat əmələ gətirməklə yerləşirsə, defekt çöküntü adlanır. Qeyd edək ki, bu halda material əslində müxtəlif materialların (biri o birindən çox az olan) mexaniki qarışığından ibarət olduğu üçün çöküntü defektləri maddənin xassələrinə o qədər də

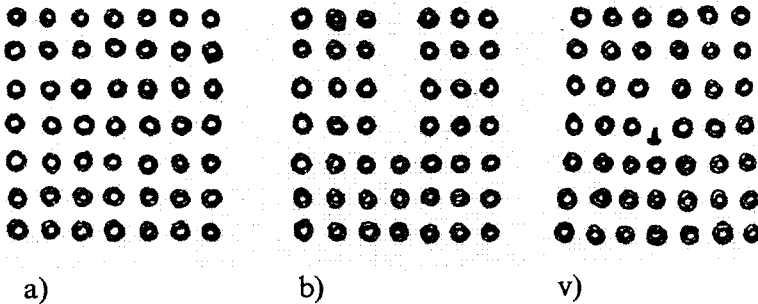
kəskin təsir etmir. Aşkar şəkildə olan defektlər əvəzetmə və daxiletmə yolu ilə baş verir. Əgər aşkar atom qəfəsin 1 düyünündə (şəkil 16.4) əsas maddənin atomunun yerini tutmuşdursa, belə aşqar əvəzedici adlanır. Əgər aşqar atom qəfəsin əsas atomlarının arasında 2 vəziyyətində yerləşdirmişdirsə, belə aşqar daxil edilmiş (yeridilmiş) adlanır.



Şəkil 16.4

Kimyəvi tərkibin defektləri bütün maddələrdə bu və ya digər dərəcədə mövcuddur. Maddənin hər hansı makroskopik parçası kimyəvi cəhətdən təmiz olmasa da bir çox hallarda kimyəvi aşqarlar materialın xassələrinə hiss olunacaq təsir etmir. Lakin bəzən kimyəvi aşqarların az bir konsentrasiyası nümunənin mexaniki və elektrik xassələrinə kəskin təsir edir. Məsələn, dəmir, müxtəlif poladlar və çuqun arasında müşahidə olunan böyük fərqlər karbonun konsentrasiyasının bir neçə faiz fərqlənməsi sayəsində mövcud olur. Germaniumun daxilində arsenin konsentrasiyasının 1% dəyişməsi germaniumun elektrikkeçiriciliyinin bir neçə tərtib dəyişməsinə səbəb olur.

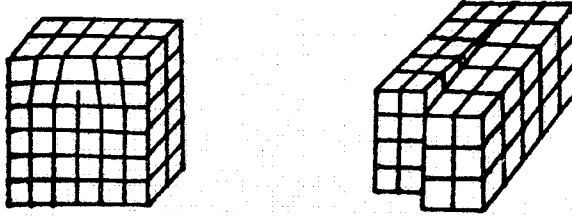
Qəfəsin defektləri də aşqarlara oxşadır, lakin həmin defektlər başqa atomlar tərəfindən deyil, qəfəsin öz atomları tərəfindən yaradılır. Əgər kristal qəfəsində 3 düyünü, ümumiyyətlə, heç bir atom tərəfindən tutulmamışdırsa, o, boş düyün və ya vakansiya adlanır. Əgər əsas maddənin atomu kristal qəfəsində normal surətdə düyündən yerləşmək əvəzinə düyünlər arası fəzada 4 vəziyyətində yerləşirsə, qəfəsin belə defekti «düyünlər arası atom» adlanır.



Şəkil 16.5

Qeyd edildiyi kimi, kristallardakı defektlərdən biri də dislokasiyadır. Dislokasiya anlayışını başa düşmək üçün kristal qəfəsində atom müstəvisinin bir hissəsinin götürüldüyünü fərz edək (şəkil 16.5). Şəkil müstəvisinə perpendikulyar olan atom müstəvisinin bir hissəsi götürülmüşdür (şəkil 16.5). Bu halda dislokasiya götürülmüş müstəvinin sağ və sol tərəflərində kristal qəfəsin təhrif olunmuş hissələrindən ibarətdir (şəkil 16.5 v). Baxılan halda qəfəsin defekti aşqarlar, vakansiyalar (boş düyünlər) və düyünlər arasında atomlar

halındakı kimi nöqtə olmayıb, xəttidir. Bu xətt şəkil müstəvisinə perpendikulardır və 16.5v şəklində kimi işarə edilmişdir. Aydındır ki, «qalınlığı» cəmişi bir atom olan dislokasiya xəttinin sola və ya sağa hərəkət etdirilməsi nisbətən asan olacaqdır. Çünki bu halda atomlar müstəvisi deyil, yalnız atomlar xətti sürüşəcəkdir. Əgər kristalda dislokasiya sağa doğru hərəkət etsə onda bir atom sola sürüşmə baş verir. Nəzərdən keçirilən sadə dislokasiyadan başqa kristallarda spiral şəkilli dislokasiya da mövcud ola bilər (şəkil 16.6).



Şəkil 16.6

Spiral şəkilli dislokasiya zamanı kristalın aşağı atom müstəvisindən başlayaraq dislokasiya oxu boyunca dövr etdikdə hər bir dövrün sonunda bir müstəvi yuxarıya qalxmış olur. Bu isə spiral şəkilli pilləkənə oxşayır.

Məlumdur ki, kristallik maddələrin əksəriyyəti polikristal şəklindədir. Polikristallarda atomların yerləşməsi yalnız kiçik oblastların daxilində nizamlıdır. Bu oblastlar dənələr adlanır. Beləliklə, hər bir dənə özlüyündə kristaldır, lakin dənələrin üzərində kristal quruluşun istiqaməti (yönəlməsi) dəyişir. Bu da dənələrin sərhəddi defekti adlanır. Adi metal parçası polikristaldır. Bu polikristalın dənələrinin ölçüsü millimetrin hissələri qədər və daha böyük ola bilər. Metalın dənəvər quruluşunu uyğun turşu vasitəsilə həmin metalı aşılaraq bilavasitə görmək də olar.

Məlumdur ki, monokristal vahid qəfəsdən ibarət olmayıb bir-birinə nisbətən oriyentasiyası azacıq pozulmuş çoxlu sayda kiçik bloklardan ibarətdir. Kristalı əmələ gətirən hissəciklərin blokların sərhəddindən yerləşməsi mayenin səthində sabun köpüklərinin yerləşməsinə bənzəyir. Blokların sərhəddindəki defektlər səthlərin sərhəddi adlanır.

Metal kristaldan ion kristala keçdikdə defektlər müəyyən qədər mürəkkəbləşir. Kristal elektroneytral olduğundan defektlərin əmələ gəlməsi yüklərin yenidən paylanması ilə əlaqədardır. Belə ki, kation (müsbət yüklü ion) vakansiyasının yaranması anion (mənfi yüklü ion) vakansiyasının yaranması ilə müşayiət olunur; ion kristalda belə defekt Şottki defekti adlanır. İonun düyünlər arasında yerləşdirilməsi (yeridilməsi) əks işarəli yükə malik olan vakansiyanın yaranması ilə müşayiət olunur ki, buna da Frenkel defekti deyilir. Göstərilən defektlər onların yarana bilməsini nəzəri olaraq müəyyən etmiş avstriya alimi Şottki və sovet fiziki Frenkelin şərəfinə adlandırılmışdır.

Nöqtəvi defektlər müxtəlif defektlər üzündən, o cümlədən hissəciklərin istilik hərəkəti nəticəsində yaranır. Vakansiyalar, həm də düyünlər arasında atomlar kristal boyunca hərəkət edə bilər və bu zaman yaranmış boşluğa qonşu atom düşür, onun yeri boşalır və s. Bərk cisimlərdə diffuziya, duzların

və oksidlərin ion keçiriciliyi və yüksək temperaturlarda bu hadisələrin özünü daha yaxşı biruzə verməsi məhz bununla izah olunur.

Frenkel defektləri kationların yerləşməsi nəticəsində yaranır; kationlar adətən anionlardan kiçik olduğuna görə qəfəsə daha asan daxil olurlar. Bu defekt, məsələn, gümüş bromid  $\text{AgBr}$  kristalında daha intensiv şəkildə baş verir; 210 və 300°C temperaturlarda düyünlər arasında yerləşən  $\text{Ag}^+$  ionlarının konsentrasiyası, uyğun olaraq 0,076 və 0,4%-dir. Frenkel defektlərinin yaranmasını kationların radiusunun kiçik olması və anionların asan deformasiya olunması, yəni polyarizəlməsi təmin edir. Əksinə, Şottki defektləri ölçüləri təqribən eyni və polyarizəlməsi az olan kation və anionlardan ibarət birləşmələrdə baş verir ki, belə birləşmələrdə daxil etmə çətin baş verir.

Qəfəsin bəzi düyünlərində maddəni təşkil edən elementlərdən birinin olmaması (aşqar) həmin maddənin kimyəvi tərkibini dəyişdirir ki, stexiometriyadan meyletmə adlanır. (Stexiometriya maddənin tərkibi haqqında təlim olub, tərkibin sabitliyi, ekvivalentlər və tam nisbətələr qanunlarına əsaslanır). Kristallarında Şottki defektləri çox olan bir sıra maddələr vardır ki, həmin maddələrdə stexiometriyadan meyletmə kimyəvi analiz vasitəsilə asanlıqla təyin edilə bilər. Kristalların alınması və göyərtdilməsi şəraitindən asılı olaraq vakansiyaların sayı müxtəlif olduğundan qeyri-stexiometrik birləşmələrin tərkibi adətən sabit olmur. Belə birləşmələrə misal olaraq titan oksidini və titan karbidini göstərmək olar. Ümumi şəkildə onların tərkibi dəyişən  $x$  indeksi daxil etməklə göstərilir:  $\text{TiO}_x$ ,  $x = 0,70 + 1,30$  və  $\text{TiC}_x$ ,  $x = 0,60 + 1,00$ .

Stexiometriyadan meyletmələr daxil etmə defektləri ilə də əlaqədar ola bilər. Bundan başqa hər iki mexanizmin müxtəlif kombinasiyaları nəticəsində stexiometriyadan meyletmə yarana bilər. Tədqiqatlar nəticəsində qeyri-üzvi maddələr içərisində külli miqdarda qeyri-stexiometrik maddələr aşkar edilmişdir. Bunlara d-elementlərin oksid, natrid, hidrit, karbit və silisidlərinin böyük əksəriyyətini misal göstərmək olar.

Qələvi metalların atomlarını onların halogenidlərinin kristal qəfəsinə daxil etdikdə (yeritdikdə) özünəməxsus defektlər yaranır. Belə defektləri kristalları metalların buxarında qızdırmaqla yaratmaq olar. Həmin defektlər kristalları rəngləndirirlər. Belə ki, natrium buxarında saxlanılan  $\text{NaCl}$  sarı, kalium buxarında saxlanılan isə  $\text{NaCl}$  göy rəngə malik olur. Kristala daxil olan qələvi metal atomları öz elektronlarını anion boşluqlarına (vakansiyalara) verir və nəticədə xassələrinə (xüsusi halda spektlərinə) görə bir elektronlu atomlara oxşayan özünəməxsus vakansiya-elektron sistemləri yaranır. Belə defektlər F-mərkəzlər adalanır.

### §16.10. Bərk cisimlərin zona nəzəriyyəsinin əsasları

Zona nəzəriyyəsi metalların, yarımkəçiricilərin və dielektriklərin müasir fizikasının əsasını təşkil edir. Bu nəzəriyyə bərk cisimlərin kvant nəzəriyyəsidir. Zona nəzəriyyəsinin əsas müddəalarını şərh etməzdən əvvəl kvant mexanikasının əsas tənliyi olan Şredinger tənliyini yada salaq (III fəsil).

Məlum olduğu kimi, bir hissəcik üçün Şredingerin stasionar tənliyi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\psi) = E(\psi) \quad (16.20)$$

kimi yazıla bilər. Burada  $m$ -hissəciyin kütləsi,  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  - Laplas

operatoru,  $\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta$  kinetik enerjinin operatoru,  $U(x,y,z)$  - hissəciyin xarici

sahədəki potensial enerjisi,  $E$  - hissəciyin koordinatından və zamandan asılı olmayan tam enerjisidir. (16.20) tənliyi xarici sahədə hissəciyin hərəkətini təsvir edir. (16.20) tənliyini həll edərək hissəciyin  $E$  enerjisini, həm də onun olduğu yeri (koordinatlarını) xarakterizə edən  $\psi$  dalğa funksiyasını təyin etmək olar. Əslində,  $\psi$  funksiyası hissəciyin koordinatlarının funksiyasıdır və onun kvadratının modulu  $|\psi(x,y,z)|^2$  hissəciyi koordinatları  $x,y,z$  olan nöqtədə tapmaq ehtimalının sıxlığıdır. (16.20) tənliyini həll etdikdə bir qayda olaraq  $E$  və  $\psi$ -nin bir sıra qiymətləri ( $E_1, E_2, \dots, E_n; \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ ) tapılır. Enerjinin hər bir qiymətinə dalğa funksiyasının bir qiyməti uyğundur və bunlar məxsusi funksiyalar və məxsusi qiymətlər adlanırlar. Hər bir cüt  $E$  və  $\psi$  hissəciyin halını, başqa sözlə onun enerjisini və olduğu yeri müəyyən edir. (16.20) tənliyi yalnız bir hissəciyin hərəkətini təsvir edir. Çoxlu sayda mikrohissəciklərdən ibarət sistem üçün bu tənlik daha mürəkkəb xarakter daşıyır, çünki bu halda hissəciklərin xarici sahə ilə qarşılıqlı təsiri ilə yanaşı onların bir-biriləri ilə qarşılıqlı təsirləri də nəzərə alınmalıdır. Onda  $N$  hissəcikdən ibarət sistem üçün Şredinger tənliyi

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \Delta_i \psi + \left[ \sum_{i=1}^N U_i(r_i) + U_{q,t}(r_1, r_2, \dots, r_N) \right] \psi = E\psi \quad (16.21)$$

şəklində olar. Burada  $i$  işarəsi hissəciyin nömrəsini göstərir.

(16.21) tənliyinin birinci toplananı hissəciklər sisteminin kinetik enerjisini, kvadrat mötərizədə olan ikinci və üçüncü hədlər hissəciklər sisteminin potensial enerjisini xarakterizə edir. Burada ikinci hədd bütün hissəciklərin xarici sahədəki potensial enerjilərinin cəmini, ( $U_i(r_i)$ )  $i$ -ci hissəciyin xarici sahədəki potensial enerjisidir və yalnız bu hissəciyin koordinatından asılıdır. Üçüncü toplanan  $U_{q,t}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ -hissəciklərin bir- biriləri ilə qarşılıqlı enerjisini göstərir və bütün hissəciklərin koordinatlarından asılıdır. Biz konservativ (izole edilmiş) sistemə baxdığımız üçün  $E$  sabit kəmiyyətdir.

(16.21) tənliyini həll etdikdə sistemin enerjisinin diskret qiymətləri və hissəciklərin sistemdə yerini xarakterizə edən  $\psi$ -funksiyalar tapılır. (16.21) şəklindəki Şredinger tənliyi əslində  $N$  cism məsələsi olduğundan onun həlli bir çox riyazi çətinliklərlə rastlaşır (qeyd edək ki, hətta 3 cisim məsələsi axıra qədər həll olunmamışdır). (16.21) tənliyinin həlli o zaman mümkün ola bilər ki, müxtəlif sadələşdirmələr və yaxınlaşmalar yolu ilə onu sahədə hərəkət edən bir hissəciyin tənliyinə gətirmək mümkün olsun. Bunun üçün qəbul olunur ki,



bütün hissəciklər özlərini eyni cür aparırlar və ona görə bir hissəcik üçün olan tənliyi həll etməklə biz həm verilmiş hissəciyin, həm də bütün hissəciklərin, özlərini necə apardıqlarını təyin etmiş oluruq.

Belə olan halda, hissəciklərin bir-biriləri ilə qarşılıqlı təsirini bütün hissəciklər üçün eyni olan orta bir sahənin verilmiş istənilən hissəciyə təsiri ilə əvəz etməklə nəzərə almaq olar. Onda hissəciyin bu sahədəki potensial enerjisi onun xarici sahədəki  $U_i$  potensial enerjisi ilə sadəcə olaraq toplanar və (16.21) tənliyi  $N$ -dənə istənilən hər hansı bir hissəcik üçün doğru olan tənliyə parçalanır.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə almaqla bilavasitə zona nəzəriyyəsinə keçək. Məlumdur ki, hər bir kristallik bərk cisim fəzada müəyyən yerlər tutan atom nüvələrindən və onları əhatə edən elektronlardan ibarətdir. Beləliklə, kristalda müsbət yüklənmiş ağır hissəciklər müəyyən tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs edirlər, yüngül mənfi yüklənmiş elektronlar isə onların arasında hərəkət edirlər. Bu əks işarəli hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri kristallik qəfəsin möhkəmliyini təmin edirlər. İki müxtəlif işarəli növlər yüklərdən ibarət olan sistem üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right] \phi + \left[ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + V(R_1, R_2, \dots) + U(r_1, r_2, \dots - R_1, R_2, \dots) \right] \phi = W\phi \quad (16.22)$$

Burada  $r_1, r_2$  – elektronların koordinatları,  $R_1, R_2$  – nüvələrin koordinatlarıdır; cəmləmə bütün elektronlar üzrə ( $i$ ) və bütün nüvələr üzrə ( $\alpha$ ) aparılır;  $m$  – elektronun kütləsi,  $M_{\alpha}$  – nüvələrin kütlələridir. (16.22) tənliyində birinci mütərizədəki hədlərdən birincisi bütün elektronların, ikinci hədd isə bütün nüvələrin kinetik enerjilərinin cəmidir. Bu kinetik enerji operatorudur. İkinci mütərizədəki hədlər bütün elektronların və nüvələrin qarşılıqlı təsir potensial

enerjilərinin cəmidir. Belə ki, ikinci mütərizənin birinci həddi  $\left( \frac{1}{2} \sum_{i=j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$

elektronların Kulon qarşılıqlı təsir potensial enerjisi, ikinci hədd ( $V(R_1, R_2, \dots)$ ) isə nüvələrin  $R_{\alpha}$ -larından asılı qarşılıqlı təsir potensial enerjisi, üçüncü hədd isə elektronlarla ( $r_i$ ) nüvələrin ( $R_{\alpha}$ ) qarşılıqlı təsir potensial enerjisi və nəhayət  $W$ -sistemin onu təşkil edən bütün hissəciklərinin koordinatlarından asılı tam enerjisi-dir:

$$\phi = \phi(r_1, r_2, \dots - R_1, R_2, \dots) \quad (16.23)$$

Bu funksiyanın modulunun kvadratı  $|\phi|^2$  elektronların və nüvələrin fəzada tutduğu vəziyyətlərin ehtimalının sıxlığını xarakterizə edir.

Əgər (16.22) tənliyi həll olunarsa, onda praktiki olaraq kristal haqqında bütün lazım olan məlumatları əldə etmək olar. Doğrudan da,  $|\phi|^2$  bizə elekt-

ronların və nüvələrin düzülüşü haqqında, kristalın enerjisini bilmək isə onun möhkəmliyi və hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirlər haqqında məlumat verir. Nüvələrin kristalda yerləşməsi kristallik qəfəsin quruluşu, elektron buludunun forması isə rabitələrin gücü haqqında mülahizə yürütməyə imkan verir.

Beləliklə, (16.22) tənliyinin həlli nəinki bərk cisimlər fizikasında, eyni zamanda texnikada böyük bir sıçrayışın yaranmasına səbəb ola bilər. Lakin (16.22) tənliyi çoxlu sayda ( $\sim 10^{22}$ ) qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərdən ibarət sistem üçün yazıldığından riyazi olaraq onu həll etmək mümkün deyil. Bu tənliyi yalnız təqribi (müxtəlif yaxınlaşmalar və fərziyyələrlə) həll etmək olar. (16.22) tənliyini sadələşdirək. Nüvələrin kütlələri elektronların kütləsindən çox-çox böyük olduğundan ( $M_j \gg m_e$ ) onları tərpənməz hesab etmək olar. Bu cür aquabatik yaxınlaşmada qəbul etmək olar ki, elektronlar sükunətdə olan nüvələrin sahəsində hərəkət edirlər. Bu yaxınlaşma riyazi olaraq (16.22) tənliyinin iki ayrıca tənliklərin – yüngül elektronların və ağır nüvələrin hərəkətini xarakterizə edən tənliklərin yaranmasına gətirib çıxarır. Əslində nüvələrin istilik rəqslərini də nəzərə almasaq onda nüvələrə aid tənliyi atmaq olar (hərəkət yoxdursa tənlikdə yoxdur). Nəticədə elektronlar üçün bir tənlik qalır:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \psi + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + U(r_1, r_2, \dots) \psi = E \psi \quad (16.24)$$

Bu dalğa funksiyası yalnız elektronların koordinatlarından asılı olur  $\psi = \psi(r_1, r_2, \dots)$ .

Qeyd olunan səbəbdən elektronların tərpənməz nüvələrlə qarşılıqlı təsir potensial enerjisinin ifadəsinə  $U(r_1, r_2, \dots)$  tərpənməz nüvələrin koordinatları girmir. (16.24) tənliyində  $E$ -elektronlar sisteminin tam enerjisidir.

(16.24) tənliyi bərk cisimlərin elektron nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir.

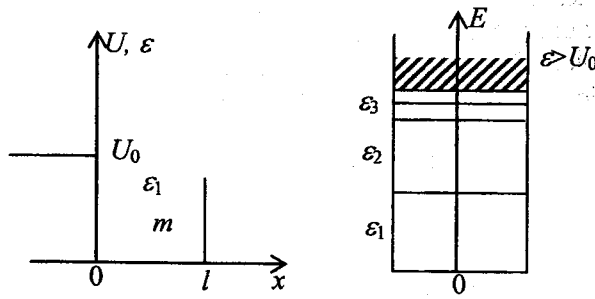
(16.24) tənliyinin həllinin əsas çətinliyi onda  $\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$  ifadəsinin olması ilə

əlaqədardır. Bu ifadəyə görə bir elektronun hərəkəti digər elektronların hərəkətindən asılıdır və  $\psi$  funksiya bütün elektronların koordinatlarından asılıdır. Bu isə öz növbəsində  $\psi$  funksiyamı ayrı-ayrı elektronların dalğa funksiyalarının hasili kimi yazmağa imkan vermir, yəni (16.24) tənliyini hər biri ayrılıqda həll oluna bilən bielektronlu tənliklər sisteminə gətirməyi mümkün deyil.

Bu çətinlikdən yaxa qurtarmaq üçün tutaq ki, elektronlar sərbəstdirlər və kristalın sərhədlərinin yaratdığı potensial çuxurun daxilində müstəqil hərəkət edirlər. (Bu model sərbəst elektronlar modeli adlanır). Bu halda Şredinger tənliyi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \varepsilon \psi \quad (16.25)$$

növ bielektronlu tənliklər sisteminə çevrilir. Burada  $\varepsilon$ -bir elektronun enerjisi,  $\psi(r)$  isə onun hərəkətini xarakterizə edən dalğa funksiyasıdır. (16.25) tənliyini asanlıqla həll etmək olar. Sərhəd şərtlərini nəzərə almaqla göstərmək olar ki, elektronun kristaldakı enerjisi ( $\varepsilon$ ) diskret qiymətlər alır (şəkil 16.7 a.b).



Şəkil 16.7

Bir-birilərdən asılı olmadıqları üçün digər elektronların enerjilərinin qiymətləri və onlara uyğun dalğa funksiyaları analoji olacaqdır.

Elektronların tərpənməz nüvələrlə qarşılıqlı təsir potensial erejisini  $U(r_1, r_2, \dots)$  nəzərə alsaq, Şredinger tənliyinin bir qədər mürəkkəbləşməsinə baxmayaraq yenə də bir elektronlu tənliklər sisteminə parçalanacaqdır:

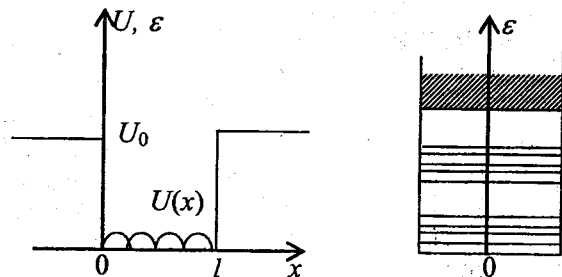
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(r)\psi = \varepsilon \psi \quad (16.26)$$

Burada  $U(r)$  bir elektronun tərpənməz nüvələrlə qarşılıqlı təsir enerjisidir. Qeyd edək ki,  $U(r)$  funksiyası kristal bərk cisimlər üçün periodik funksiyadır. (16.26) tənliyinin dəqiq həlli metodları yoxdur, lakin bir qədər sonra görəcəyik ki, onun təqribi həll etmə yolları vardır.

Elektronların bir-biriləri ilə qarşılıqlı təsirini ifadə edən  $\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$

həddini nəzərə almaq üçün atılan cəhdlər göstərmişdir ki, əgər hər bir elektronun hərəkətinə bütün digər elektronların yaratdığı sahələrin bir ortalaşdırılmış sahəsində hərəkəti kimi baxılırsa, onda  $U(r)$  funksiyasını özü kimi digər  $U(r)$  periodik bir funksiya kimi götürmək olar. Bu metod öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu adlanır. Qeyd olunan sadələşdirmələri etməklə çox-elektronlu tənliyi birelektronlu tənliyə çevirmək olar. Bu zaman (16.26) tənliyinin xarici görünüşü dəyişmir, lakin  $U(r)$  potensial enerjisi bir elektronun qəfəsin periodik sahəsindəki enerjisi olmayıb, həm də yerdə qalan elektronların ortalaşdırılmış periodik sahəsindəki enerjisi olacaqdır.

Periodik sahədə elektronun (16.26) hərəkət tənliyini həll etməyin iki təqribi metodu vardır. Birinci zəif rabitələr metodunda hesab olunur ki, qəfəsin periodik  $U(r)$  potensialı elektronun tam enerjisindən ( $\varepsilon$ ) kiçikdir ( $U(r) \ll \varepsilon$ ). Bu halda elektrona sərbəst



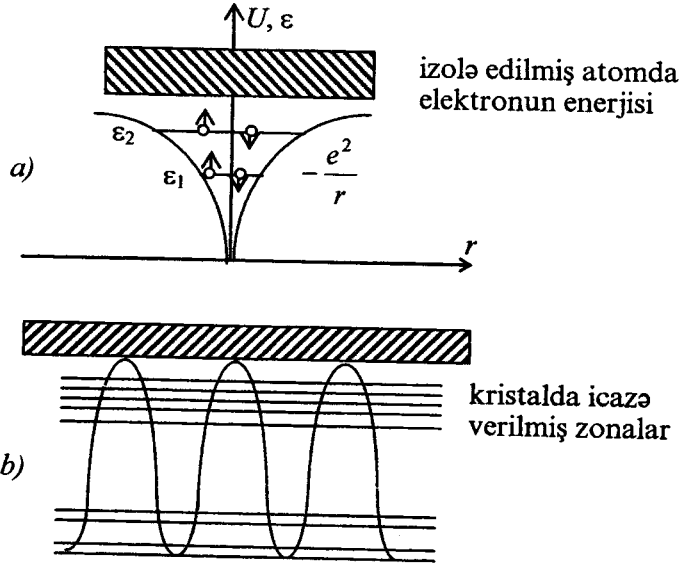
Şəkil 16.8

hissəcik kimi baxmaq olar, yəni qəfəsin elektrona təsirin kiçik həyəcanlaşma kimi baxmaq olar və tənliyi həyəcanlaşma nəzəriyyəsi yaxınlaşmasında həll etmək olar. Nəticədə müəyyən olur ki, qəfəsin periodik potensialı nəzərə alındıqda elektronun enerjisi çoxlu sayda icazə verilmiş (sərbəst, valent) və qadağan olunmuş zonalardan (zolaqlardan) ibarət olur (şəkil 16.8).

Kristalın həmişə məhdudlaşmış olduğunu nəzərə alsaq, görürük ki, elektronun enerjisi icazə verilmiş (valent) zonasında diskret olur və sayı kristallardakı elektronların sayına bərabər olan bu enerji səviyyələri bir-birlərinə çox yaxın yerləşirlər.

İkinci metodda (yaxınlaşmada) əksinə hesab olunur ki, elektron öz atomu (nüvəsi) ilə güclü əlaqədə olur və qəfəs boyu sərbəst hərəkət edə bilmir (güclü rabitə metodu).

Bu metodda məsələ keyfiyyətə aşağıdakı kimi həll olunur: ayrı-ayrı atomlardan kristal qəfəsi qurulur. Qonşu atomlar olmadıqda atomda elektronun enerjisi diskret qiymətlər alır (şəkil 16.9).



Şəkil 16.9

Atomlar kifayət qədər yaxınlaşdıqda ( $\approx 10^{-8} \text{sm}$ ) elektronlar bir atomda lokallaşmış olurlar və tunel effekti vasitəsilə enerjilərini dəyişmədən bir atomdan digərinə doğru yerini dəyişirlər. İndi elektron bütün kristal boyu yerini dəyişə bilər. Bunun nəticəsində bir enerji səviyyəsində çoxlu sayda elektronlar olmalıdır ( $\approx 10^{22} \text{1sm}^3$ ). Lakin bu Pauli prinsipinə (bir kvant halında yalnız bir elektron ola bilər) ziddir. Buna görə ayrıca götürülmüş atomun hər bir enerji səviyyəsi  $N_0$  zonaya, yəni  $N_0$  diskret səviyyələrə parçalanır.

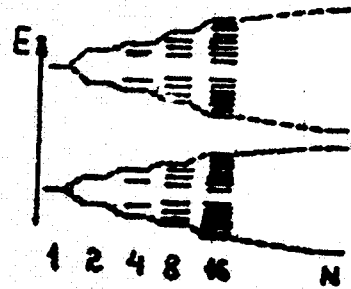
Güclü əlaqə metodunda icazə verilmiş zonalar daha ensiz, qadağan olunmuş zonalar isə daha enli olurlar. Aydınadır ki, II hal dielektriklərə, I hal isə metallara daha yaxındır.

Kristalların zona nəzəriyyəsi ion, kovalent və metallik kristalları ümumi baxımdan öyrənməyə imkan verir. Bu nəzəriyyədə bərk cismə bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin vahid bir kollektivi kimi baxılır. Kristalların zona nəzəriyyəsi əslində çoxlu sayda ( $-10^{23}$ ) atomdan təşkil olunmuş sistem üçün molekulyar orbitallar metodunun tətbiqinə əsaslanmışdır.

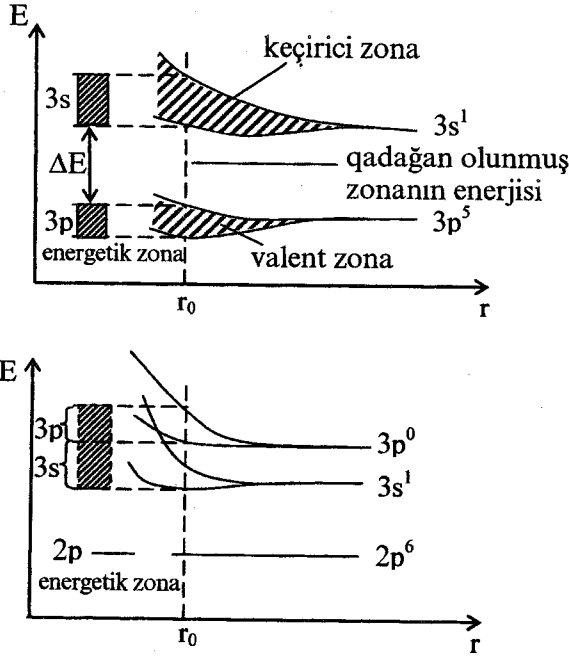
Məlumdur ki, molekulyar orbitallar metoduna görə iki atomun qarşılıqlı təsiri zamanı atom orbitallarının bir-birini örtməsi nəticəsində biri rabitə əmələ gətirən və digəri rabitə əmələ gətirməyən iki dənə molekulyar orbital əmələ gəlir və atomun hər bir belə enerji səviyyəsi iki molekulyar səviyyəyə parçalanır. Bu qayda ilə dörd atomun qarşılıqlı təsiri zamanı atomlardan hər birinin bir enerji səviyyəsi dörd, səkkiz atomun qarşılıqlı təsiri zamanı səkkiz və s. molekulyar səviyyəyə parçalanır. Sistemdə atomların sayı çox olduqca molekulyar səviyyələrin də sayı çox olur. Əgər kristal N sayda atomdan təşkil olunmuşdursa, onda hər atomun halı enerji baxımından sürüşəcək və N sayda hala parçalanacaqdır (şəkil 16.10) N çox böyük ədəd olduğundan (metallik kristalın)  $1 \text{ sm}^3$  həcmində  $10^{22}$ - $10^{23}$  atom vardır!) N sayda hallar bir-birinə yaxınlaşaraq enerji zonası əmələ gətirir. Zona daxilində qonşu səviyyələrin enerji fərqi  $10^{-22}$  eB tərtibində olur. Bu səviyyələr bir-birinə o qədər yaxın yerləşirlər ki, onlar praktik olaraq kəsilməz enerji zolağı (zonası) yaradırlar. Praktikada alına bilən ən aşağı temperaturda ( $10^{-5}$ K) KT kəmiyyəti  $10^{-9}$  eB-dur, yəni enerji zonasında qonşu səviyyələrin enerji fərqi  $10^{13}$  dəfə çoxdur. Ona görə də bərk cismin enerji səviyyələrinin mühüm xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, bu səviyyələr ixtiyari temperaturda real diskretliyi heç vaxt hiss olunmayan kvazikəsilməz zonalara əmələ gətirir. Lakin enerji səviyyələrinin zona daxilində diskretliyi bu səviyyələrin çox böyük olsa da sonlu N sayına malik olmasına səbəb olur. Enerji zonasında hər bir enerji səviyyəsinə uyğun gələn orbital bütün kristal boyunca yayılan molekulyar orbital hesab etmək olar.

Atomlar bir-birinə yaxınlaşarkən onların enerji səviyyələrindən kristalın enerji zonalarının əmələ gəlməsi sxematik olaraq 16.11 şəklində göstərilmişdir.

Fərz edək ki, atomlar elə kristal qəfəsin düyünlərində yerləşmişdir ki, onlar arasındakı məsafə real kristalda atomlar arasındakı məsafədən çox böyükdür. Belə hipotetik kristalın enerji halları izole olunmuş atomların enerji halları ilə eyni olacaqdır. Atomların bir-birinə yaxınlaşması nəticəsində onlar qarşılıqlı təsirdə olur və atomların enerji səviyyələri enerji zonalarına çevrilir. Enerji zonalarının eni və vəziyyəti atomlar arasındakı  $r_0$  tarazlıq məsafəsinin qiymətindən asılı olur.



Şəkil 16.10. Atomların ardıcıl birləşməsi zamanı enerji zonalarının qurulması



Şəkil 16.11. Atomlar yaxınlaşdıqca onların enerji səviyyələrindən NaCl(a) və Na(b) kristallarının enerji zonalarını yaranması, a –enerji zonaları bir-birini örtmür; b –enerji zonaları bir-birini örtür

Enerji zonasının orbitalları (enerji səviyyələri) da, atom və molekulların orbitalları (enerji səviyyələri) kimi, enerjinin artması ardıcılığı ilə Pauli prinsipinə uyğun olaraq elektronlar tərəfindən tutulur. Başqa sözlə enerji zonası daxilində hər bir enerji səviyyəsində spinləri antiparalel olmaqla, iki elektron yerləşə bilər. Deməli,  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  atom orbitallarının bir-birini örtməsi nəticəsində yaranan zonalarında yerləşə biləcək elektronların maksimal sayı  $2N$  ( $s$ -zona),  $6N$  ( $p$ -zona),  $10N$  ( $d$ -zona),  $14N$  ( $f$ -zona) olar. Rabitə əmələ gətirən elektronların yerləşdiyi zona valent zonası adlanır. Valent zonasının dolma dərəcəsi 16.11 şəklində ştrixlənmə ilə göstərilmişdir. Enerjiyə görə valent zonasından yuxarıda yerləşən sərbəst zona keçiricilik zonası adlanır. Atomların quruluşundan və kristalın qəfəsin simmetriyasından asılı olaraq valent zonası və keçiricilik zona bir-birini örtə (şəkil 16.11b) və örtməyə (şəkil 16.11a) bilər. Valent və keçiricilik zonaları bir-birini örtmədikdə onlar arasında boşluq yaranır və o, qadağan olunmuş enerji zonası adlanır. Zonaların yerləşməsi və dolması xarakterindən asılı olaraq bərk maddələr, elektrik keçirməsinə görə, dielektriklər (izolyatorlar), yarımkəçiricilər və keçiricilər (metallar) olmaqla üç növə bölünür. Dielektriklər üçün qadağan olunmuş zolanın  $\Delta E$  eni 3 eV-dan, çox, yarımkəçiricilər üçün isə 0,1-3 eV-dur. Metallik kristallarda valent və keçirici zonalar bir-birini örtməyindən qadağan olunmuş zona yoxdur.

Aydındır ki, mütləq sıfır temperaturda bərk cisimdə bütün elektronlar enerji zonasında, Pauli prinsipi nəzərə alınmaqla, mümkün olan bütün aşağı enerji səviyyələrində yerləşəcəklər. Bu zaman elektron tərəfindən tutulmuş ən yüksək enerji səviyyəsi Fermi səviyyəsi, həmin səviyyənin enerjisi isə Fermi enerjisi  $E_F$  adlanır.

Metallik, kovalent və ion kristallarda enerji zonalarının dolması xarakterini nəzərdən keçirək.

*Metallik kristallar.* Natrium və mis tipli elementlərin atomlarının yalnız bir dənə s-valent elektronu vardır. Deməli, bu elementlərin kristallarında s-atom orbitallarından yaranmış valent zonası yalnız yarıya qədər dolmuşdur (şəkil 16.11b). Ona görə də kiçik həyəcanlaşma zamanı hər bir elektronun enerji halı bütün zona daxilində dəyişə bilər. Məsələn, metallı elektrik sahəsində yerləşdikdə belə hadisə baş verir və elektronlar sahənin təsiri altında nizamlı hərəkət edərək metalın elektrik keçirməsini təmin edir.

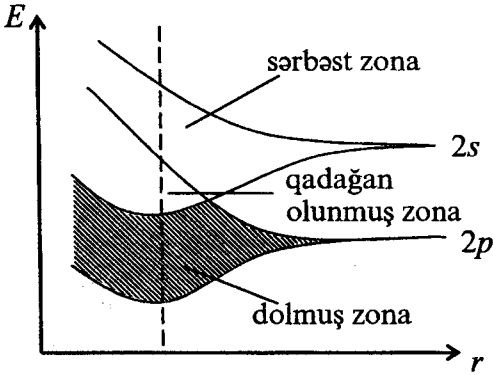
Əgər zona tamamilə elektronlar tərəfindən tutulmuşdursa maddə dielektrik və ya yarımkəçirici, qismən tutulmuşdursa metal olur. Lakin kristal əmələ gələrkən valent zonalarının quruluşu çox mürəkkəb olduğundan bir çox hallarda maddənin elektrikkeçiricilik xassəsini qabaqcadan təyin etmək çətinlik törədir. Məsələn, Be atomunda 2s-halında iki elektron yerləşir və ona görə də Be kristalında 2s zona elektronlar tərəfindən tam dolmuş olmalı və Be dielektrik olmalıdır. Lakin, əslində, Be metaldır. Belə ki, Be atomları birləşərək kristal əmələ gətirərkən yaranan 2p enerji zonası ilə 2s enerji zonası bir-birini örtür və nəticədə bir dənə dolmamış enerji zonası yaranır.

Deməli, iki valent elektronu olan elementlərin kristallarında uyğun s-zona tam dolmuş. Lakin, bu elementlərin atomlarında s və p səviyyələr bir-birinə yaxın yerləşmişdirsə, onların kristallarında uyğun zonalar bir-birini örtür və bir zona yaradır. Bu zonadakı enerji səviyyələrinin sayı valent elektronlarının sayından çox olduğuna görə qismən dolmuş olur.

Beləliklə, metallı kristallar atomlarında valent elektronlarının sayı enerjiləri bir-birinə yaxın olan valent orbitallarının sayından az olan elementlərdən əmələ gəlir. Məhz bunun nəticəsində metallı kristallarda kimyəvi rəbitə kəskin qeyri-lokal olur.

*Kovalent kristallar.* Kovalent kristala misal olaraq almazı göstərmək olar. Bu kristalda qadağan olunmuş zonanın eni  $\Delta E = 5,7$  eV-dur. Karbon atomlarının elektronları valent zonasını tamamilə doldurmuşlar. Valent zonasından keçiricilik zonasına keçid adı şəraitdə reallaşma bilməyən böyük enerji tələb etdiyindən almaz dielektrikdir.

Almaz üçün atomlararası qarşılıqlı təsir enerjisinin məsafədən asılılığı 16.12 şəklində göstərilmişdir. N sayda karbon atomlarının 2s və 2p orbitallarından almazda hər birində 4N sayda elektron yerləşə bilən 2 dənə zona yaranır. Bütün atomların xarici elektronları (hər atomdan 4 elektron) kristalda aşağı zonaya daxil olur və bu zona dolmuş olur. Daha böyük enerjiyə malik olan zona (keçiricilik zonası) boş qalır. Bu zonalar arasında qadağan olunmuş zona yerləşir. Almazda elektronların enerjisi qadağan olunmuş zonaya daxil olan qiymətlər ala bilməz.



Şəkil 16.12. Almazda enerji zonalarının yaranması

Zonada bütün enerji səviyyələri dolduğundan elektronlar dielektrikə tətbiq olunan xarici elektrik sahəsindən enerji qəbul edərək katoddan anoda doğru istiqamətlənmiş hərəkət edə bilmir. Əgər bu sahə elektrona qadağan olunmuş zonanın enindən böyük olan enerji verə biləcək qədər güclüdürsə, onda elektronlar sel kimi keçiricilik zonasına keçir və onların katoddan anoda doğru istiqamətlənmiş hərəkəti mümkün olur, yəni dielektrikin deşilməsi baş verir.

Silisiyum kristalı da almaz quruluşuna malikdir. Deməli, silisiyum kristalında da valent zona tamamilə dolmuşdur. Lakin bu halda qadağan olunmuş zonanın eni cəmi  $\Delta E = 1,12$  eV-dur. Ona görə də kiçik həyəcanlanma nəticəsində elektronlar valent zonasından keçiricilik zonasına keçir, yəni silisiyum yarımkəçiricidir.

**İon kristalları.** NaCl kristalında (şəkil 16.11a) Na ( $3s^1$ ) və Cl ( $3s^2 3p^5$ ) atomlarının valent elektronları  $3p$  valent zonasını doldururlar. İon rabitəsi təsəvvürlərinə görə bu, elektronların Na atomlarından Cl atomlarına kəsməsinə, yəni  $Na^+$  və  $Cl^-$  ionlarının yaranmasına uyğundur.  $3p$ -valent zonası ilə  $3s$ -keçiricilik zonası arasındakı enerji fərqi böyük  $\Delta E = 6V$  olduğundan adi şəraitdə NaCl elektron keçiriciliyinə malik olmur.

**Molekulyar kristallar.** Molekulyar kristallarda molekular bir-biri ilə molekullararası elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri hesabına rabitə yaradır. Enerji səviyyələri hər bir molekulun daxilində lokallaşmışdır. Adi şəraitdə elektronların bir molekuldan digərinə keçməsi baş vermir.

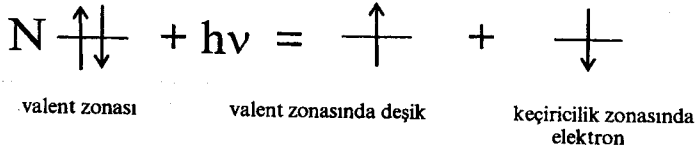
Misal olaraq hidrogenə baxaq. Hidrogen kristallaşarkən yaranan  $1s$ -zona yarıya qədər dolmalı və bərk hidrogen metal olmalıdır. Lakin, bu, belə deyil. Belə uyğunsuzluğun səbəbi ondan ibarətdir ki, bərk hidrogen atomlardan yox, molekulardan ibarət kristallardır. Çünki iki H atomu çox dayanıqlı olan  $H_2$  molekulunu əmələ gətirir və yalnız  $H_2$  molekulaları arasındakı zəif qarşılıqlı təsir qüvvələri qaynama temperaturu  $20K$  olan kondensə olunmuş halın yaranmasına səbəb olur.

## § 16.11. Yarımkəçiricilər

Məlumdur ki, yarımkəçiricilərdə elektronların valent zonasından keçiricilik zonasına keçməsi üçün nisbətən az enerji tələb olunur. Bu zaman enerji kvantının udulması nəticəsində (qızdırılma və ya işıqlanma) elektron cütü vasitəsilə yaranan rabitə qırılır: elektronlardan biri keçiricilik zonasına keçir və valent



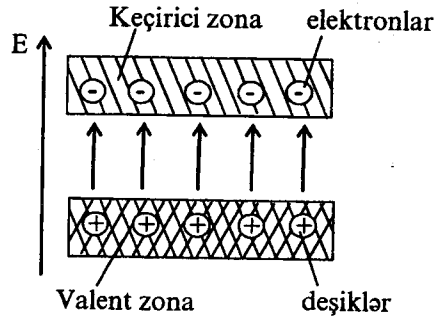
zonasında baxılan enerji halında iki elektrondan biri qalır, yəni vakansiya yaranır. Bu vakansiya müsbət yükə malik deşik adlanır (şəkil 16.13).



Şəkil 16.13

Elektrik sahəsi tətbiq etdikdə keçiricilik zonasına keçən elektronlar anoda doğru hərəkət edirlər. Valent zonasında isə deşikle yanaşı yerləşən elektron bu deşiyi tutur, nəticədə yeni deşik yaranır və onu da növbəti elektron tutur və həmin elektronun yerində başqa deşik yaranır və s (şəkil 16.14).

Elektronların bu dreyfi deşiklərin əks istiqamətdə, yəni katoda doğru hərəkətinə ekvivalentdir. Beləliklə, yarımkeçiricilərdə elektrik keçiriciliyi həm keçiricilik zonasına keçmiş elektronlar, həm də valent zonasındakı deşiklər vasitəsilə həyata keçirilir, yarımkeçiricilərdə elektron (*n*-tip) və deşik (*p*-tip) keçiricilik mövcuddur.



Şəkil 16.14. Yarımkeçiricinin məxsusi keçiriciliyinin zona sxemi

Yarımkeçiriciləri metallardan fərqləndirən bir sıra mühüm xüsusiyyətlər vardır.

1. Temperatur artdıqca yarımkeçiricilərdə keçiricilik zonasına keçən elektronların, və deməli, valent zonasında yaranan deşiklərin sayı kəskin artır. Ona görə də temperatur artdıqca yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyi kəskin artır. Metallarda isə əksinə, temperatur artdıqda elektrik keçiriciliyi azalır, müqavimət artır.

2. Yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyi onların tərkibində müəyyən aşqarların olmasından kəskin asılıdır. Məsələn, germaniuma 10<sup>-30</sup>% As aşqarı daxil edildikdə onun elektrik keçiriciliyi 10<sup>4</sup> dəfə artır. Metallara belə az miqdarda aşqarların daxil edilməsi onların elektrik keçiriciliyini, demək olar ki, dəyişmir.

Yarımkeçirici materiallarda aşqarların olması nəticəsində elektronların və deşiklərin say nisbəti kəskin dəyişir, yəni ya deşik, yada elektronun keçiriciliyi üstünlük təşkil edir. Məsələn, silisium kristalına arsen atomları As (4s<sup>2</sup>4p<sup>3</sup>) aşqar kimi daxil olduqda Si (3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>) atomları ilə kimyəvi rabitələr əmələ gətirərək As atomları dörd valent elektronunu sərf edir. Beşinci elektron nisbətən asan həyəcanlanaraq keçiricilik zonasına keçir. Beləliklə, arsen aşqarı silisiumda elektron keçiriciliyini gücləndirir. Əksinə, silisium kristalına bor B(2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>) atomlarını aşqar kimi daxil etdikdə, kimyəvi rabitələr əmələ gələrkən bor atomunun bir elektronu çatmır və deməli, deşik keçiriciliyi güclənir.

3. Yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyi müxtəlif şüalanmalara çox həssas olub, şüalanmanın təsiri nəticəsində artır. Metallarda isə bu, demək olar ki, müşahidə olunmur.

Mütləq sıfır temperaturda, digər xarici təsirlər olmadıqda, yarımkeçiricilərdə elektronlar qadağan olunmuş zonanı keçmək üçün lazım olan qədər enerjiyə malik olurlar. Ona görə də belə şəraitdə yarımkeçirici dielektrik olur. Deməli, maddələrin yarımkeçirici və dielektrilərə bölünməsi şərtidir. Qadağan olunmuş zonanı eni böyük olduqca elektron-deşik keçiriciliyinin yaranması üçün lazım olan temperatur da yüksək olur.

Kristal qəfəslərindəki defektlər də yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyinə təsir edir və adətən deşik keçiriciliyi yaradırlar. Bu və ya digər növ keçiriciliyin üstün olmasından asılı olaraq yarımkeçirici *n*-tip və ya *p*-tip adlanır (latınca negative-mənfi və positive-müsbət sözlərindən).

Qeyd edək ki, metallik rabitə olmayan bütün kristallar yarımkeçirici xassəsinə malik ola bilər. Lakin bir qayda olaraq yarımkeçirici xassələri enerjisi az olan kovalent rabitəli maddələr üçün xarakterikdir. Yarımkeçirici xassələrinə malik olan bəsit maddələrə misal olaraq silisium, kermanium, selen, tellur və boru göstərmək olar. Mürəkkəb maddələrdən isə almazabənzər kristal qəfəsinə malik olan birləşmələr xüsusi maraq kəsb edir.

## §16.12. Dielektriklər

“Dielektrik” anlayışını elmə 1839-cu ildə Faradey daxil etmişdir. O, bu termini həm eninə, həm uzununa elektrik qüvvələri təsir edən maddəni xarakterizə etmək üçün daxil etmişdir.

Doğrudan da, təbiətdə olan bütün maddələr müsbət və mənfi yüklərdən təşkil olunmuşdur və bəzi maddələrdə bu yüklər bir-biri ilə zəif əlaqədədirlər. Ona görə xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə yerlərini sərbəst dəyişirlər. Bu maddələr güclü elektrikkeçiriciliyə malikdirlər. Belə maddələr naqillərdir (metallar). Dielektriklər adlanan digər maddələrdə bu yüklər bir-biriləri ilə çox sıx bağlıdırlar və ona görə elektrik sahəsinin təsiri altında böyük məsafələrə gedə bilmirlər. Bu səbəbdən bu yüklər xarici elektrik sahəsini tam ekranlaşdırma bilmirlər və dielektrikin daxilində həmişə elektrik sahəsi mövcud olur.

Sözsüz ki, maddələri dielektriklərə və naqillərə bölmək şərtidir. Dielektriklər də cüzi olsa da cərəyanı keçirirlər. Lakin onların elektrik keçiriciliyi çox kiçikdir. Naqillərin elektrikkeçiriciliyi  $\chi_n > 10^5 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  olduğu halda dielektriklərin elektrikkeçiriciliyi  $\chi_g < 10^{-9} + 10^{-10} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  tərtibindədir. Elektrikkeçiriciliyinə görə dielektriklərlə naqillər arasında yarımkeçiricilər yerləşir.

1. *Dielektriklərin növləri.* Dielektriklər qaz, maye və bərk halında olurlar. Təbiətdə dielektriklər çox geniş yayılmışlar: bizi əhatə edən hava, distillə edilmiş su, benzol, toluol, ksilol, benzin və s kimi üzvi birləşmələr, bir çox yağlar, o cümlədən kastor yağı, transformator yağı və s, plastmaslar, kvarts, müxtəlif keramik materiallar dielektrikdirlər.

Dielektriklər polyar (molekullarının sabit dipol momentləri olan) və qeyri-polyar (molekulları sabit dipol momentinə malik olmayan) olurlar. Qeyri-polyar molekularda müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq mərkəzləri üst-üstə düşür və  $p=q \cdot r$  dipol momenti sıfır bərabər olur ( $q$ -yükün miqdarı,  $r$ -müxtəlif adlı yüklərin ağırlıq mərkəzləri arasındakı məsafədir). Polyar molekularda isə yüklər qeyri-simmetrik paylanmışlar və  $p \neq 0$  olur.

Dielektriki elektrik sahəsinə gətirdikdə iki qrup hadisə baş verir. Onlardan biri yalnız dielektriklərə xas olan hadisədir. Dielektrikin daxilində həmişə elektrik sahəsi olduğundan müsbət yüklər sahə istiqamətində, mənfi yüklər sahənin əksinə yerlərini dəyişirlər. Bu yerdəyişmələr həm mikroskopik, həm də makroskopik məsafələrə ola bilər. Bu zaman elektrik sahəsinin ( $E$ ) qiyməti ilə mütənasib dipol momenti ( $m$ ) yaranır (induksə olunur):

$$m = \alpha \cdot E \quad (16.27)$$

Burada  $\alpha = q^2/k$ ,  $q$  - elektrik yükünün miqdarı,  $k$ -rabitəni xarakterizə edən elastiklik əmsalındır. Əgər dielektrikin molekulaları polyarlaşdırsa, yəni sıfırdan fərqli dipol momentləri varsa onlar elektrik sahəsinin təsiri altında sahə istiqamətində dönəcəklər. Bütün bu növ hadisələr dielektriklərin polyarizasiyaya adlanır.

Elektrik sahəsinin təsiri altında hər cür yüklərin yerdəyişməsi polyarizasiyaya adlanır.

Digər tərəfdən real dielektriklərdə az miqdarda yüklər dielektrikdə sahənin təsiri ilə yerlərini dəyişərək böyük məsafələr qət edirlər və hətta elektrodlara çatırlar və bəzən də orada boşalırlar. Bu növ hadisələr elektrikkeçiricilik adlanır. Polyarizasiyadan fərqli olaraq elektrikkeçiricilik dielektriklər üçün xarakterik deyildir. Elektrikkeçiriciliyi sıfır bərabər olan dielektriklər ideal dielektriklər adlanırlar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bəzi hallarda, məsələn, dielektrik itkilərini hesabladığımızda elektrikkeçiricilik mühüm rol oynayır. Dielektrikin istər ayrıca götürülmüş molekulunda, istərsə ayrı-ayrı oblastlarda induksə olunan dipol momentləri sahə istiqamətində yönəldiklərindən onun yekun dipol momenti-polyarizasiya vektoru ( $P$ ) bütün yaranmış dipol momentlərinin cəminə bərabər olur:

$$P = \sum m_i \quad (16.28)$$

Qeyd etmək lazımdır ki, polyarizasiya bəzi növ dielektriklərdə-piroelektriklər və seqnetoelektriklərdə sahə olmadıqda belə yarana bilər.

Xarici elektrik sahəsinin təsiri altında yerlərini dəyişən və ya oriyentasiya olunan yüklü hissəcikləri iki qrupa-elastiki əlaqədə (güclü rabitədə) və zəif əlaqədə olanlara bölmək olar. Elastiki əlaqədə və yalnız bir tarazlıq vəziyyətində olan hissəciklərin yerdəyişməsinə onlar tarazlıqdan çıxarıldıqda yaranan elastiki qüvvələr mane olur. Qeyd edək ki, elektron təbəqələrini və nüvəni atomlarda, atomları molekularda, müsbət və mənfi yüklənmiş ionları kristallarda, dipol molekulalarını bərk cisimlərdə tarazlıq vəziyyətində saxlayan məhz elastiki, daha doğrusu kvazielastiki qüvvələrdir. Elastiki bağlı hissəcik xarici sahənin təsiri ilə tarazlıq vəziyyətindən çıxır, və bu da polyarizasiyaya gətirir çıxarır.

Elastiki bağlı hissəciklərdən fərqli olaraq zəif əlaqədə (rabitədə) olan hissəciklər bir neçə tarazlıq vəziyyətində olurlar və sahə olmadıqda bu tarazlıq vəziyyətlərinin hamısında eyni ehtimalla olurlar. Bu tarazlıq vəziyyətləri arasında keçidlər istilik hərəkətinin fluktuasiyası hesabına baş verir.

Hissəciyin hər hansı bir tarazlıq vəziyyətində yaşama müddəti, yəni bu vəziyyətdə rəqs etmə müddəti onu əhatə edən hissəciklərin yaratdıqları qüvvə sahəsinin qiymətindən (tarazlıq vəziyyətləri arasındakı potensial baryerin qiymətindən) və dielektrikin temperaturundan asılıdır.

Xarici sahədə isə hissəciyin tarazlıq hallarındakı enerjisi dəyişir və uyğun olaraq onun bu hallarda olma ehtimalları da dəyişir.

Nəticədə müsbət və mənfi yüklü zərrəciklərin ağırlıq mərkəzləri arasındakı məsafə dəyişir, yüklərin paylanmasında assimetriya, yəni polyarizasiya yaranır. Sözsüz ki, bu prosesdə əsas rolu hissəciklərin istilik hərəkəti oynayır. Xarici elektrik sahəsi təsir etdikdə hissəciklər istiqamətlənmiş şəkildə bir vəziyyətdən digər vəziyyətə keçirən və sahənin təsiri kəsildikdən sonra onları xaosluq paylanmaya qaytaran, başqa sözlə, hissəciklərin daha çox yerdəyişməsinə və ya dönməsinə "kömək" edən və "mane" olan məhz, onların istilik hərəkətləridir.

Deyilənlərə uyğun olaraq, iki növ polyarizasiya-elastiki və relaksasiya (və ya istilik) polyarizasiyası mövcuddur. Relaksasiya polyarizasiyası ümumiyyətcə, relaksasiya prosesinin (sistemdə tarazlığın bərpa olunması prosesinin) xüsusi halıdır.

Relaksasiya polyarizasiyasının mahiyyətini araşdıraraq. Xarici elektrik sahəsi olmadıqda molekullar-dipollar xaosluq paylanırlar, yəni kristal qəfəsdə müəyyən vəziyyətdə olmaqlarına baxmayaraq müxtəlif istiqamətdə yönəlmiş (orientasiya olunmuş) olurlar. Elektrik sahəsi qoşulduqda hər bir dipola cüt qüvvə təsir (bu qüvvənin momenti  $M=(P_e E)$  və onlar sahə istiqamətinə dönməyə çalışırlar. Sözsüz ki, dipollar istilik hərəkəti hesabına tamamilə sahə istiqamətində olmayacaqlar (onlar yalnız üstün oriyentasiyaya malik olurlar). Elektrik sahəsi götürüldükdən sonra istilik hərəkəti molekulyar dipolları dezorientasiya edəcək və nəticədə dipolların xaosluq paylanmasına uyğun gələn tarazlıq halı yaranacaqdır.

Hansı hissəciklərin yerdəyişməsindən asılı olaraq elastiki və istilik (relaksasiya) polyarizasiyası bir neçə cür olur.

*Elastiki polyarizasiya.* Ən çox yayılmış növü elektron polyarizasiyasıdır ( $P_e$ ). Bu tip polyarizasiya elektrik sahəsinin təsiri altında elektron orbitlərinin nüvəyə nisbətən elastiki yerdəyişməsi ilə əlaqədardır və dielektrikin 1 moluna düşən qiyməti

$$P_e = 4\pi N\alpha_e \quad (16.29)$$

İlə ifadə olunur. Burada  $N-1$  molda olan hissəciklərin sayı,  $\alpha_e$ -elektron polyarlaşma əmsəlidir. Hesablamalar və təcrübə göstərir ki,  $\alpha_e$  -orbitin radiusunun kubu tərtibindədir ( $\alpha_e \approx r^3$ ). Elektron polyarlaşması bütün dielektriklərdə müşahidə olunur. Elektron polyarizasiyası böyük sürətlə bərpa olunur (bərpa olma müddəti  $10^{-14} \div 10^{-15}$  san -dir).

*Atom polyarizasiyası.* Molekulu təşkil edən edən atomların bir-birilərinə nisbətən yerdəyişməsi zamanı induksə olunmuş dipollar əmələ gəlir ki, bu hadisə atom polyarizasiyası adlanır.

*İon elastiki polyarizasiya.* Bu növ polyarizasiya atom polyarizasiyasının xüsusi halıdır. Bu növ polyarizasiya kristallarda mənfə və müsbət ionların bir-birilərinə nisbətən yerdəyişməsi zamanı yaranır. Atom (ion) polyarizasiyasının bərpa olunma müddəti elektron polyarizasiyasına nisbətən böyükdür ( $10^{-11} \div 10^{-14}$  san)

Atom polyarizasiyasının qiyməti

$$P_a = 4\pi N \alpha_a E \quad (16.30)$$

ilə ifadə olunur. Burada  $\alpha_a$  atomların mərkəzləri arasındakı məsafənin kubu tərtibində olur,  $\alpha_a \sim (r_1 + r_2)^3$ ,  $r_1$  və  $r_2$  atomların radiuslarıdır.

*Dipol molekullarının elastiki yerdəyişməsi.* Bəzi hallarda dipol molekullarından təşkil olunmuş molekulyar kristallarda dipol molekullarının elastiki yerdəyişməsi nəticəsində daha bir polyarizasiya növü meydana çıxır.

Hansı hissəciklərin və hansı məsafəyə yerdəyişməsindən asılı olaraq relaksasiya polyarizasiyası da bir neçə növdən ibarət olur. Əgər hissəciklər bir-biri ilə zəif əlaqədə olan qaz, maye və ya bərk molekullarıdırsa, onlar elektrik sahəsinin təsiri altında oriyentasiya məruz qalaraq dipol və ya oriyentasiya polyarizasiyası yaradırlar. Göstərilmişdir ki, oriyentasiya polyarizasiyası  $P_{op}$

$$P_{op} = \frac{4\pi}{3kT} \cdot E \quad (16.31)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada  $p_0$  1 molekulun dipol momenti,  $k$  - Bolsman sabiti,  $T$  - mütləq temperaturdur. Onda 1 mol maddənin tam polyarizasiyası

$$P = P_{op} + P_e + P_a = 4\pi N \left( \alpha_e + \alpha_a + \frac{p_0^2}{3kT} \right) E \quad (16.32)$$

kimi, tam polyarizasiya əmsalı isə

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \frac{p_0^2}{3kT} \quad (16.33)$$

düsturu ilə ifadə olunur. (16.33) ifadəsini Klauzius Mossotinin məşhur

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} N_A \pi \cdot \alpha \quad (16.34)$$

düsturundə yerinə yazsaq, polyar dielektriklərin dielektrik nüfuzluğunun polyarizasiya əmsalından və sabit dipol momentindən asılılığını xarakterizə edən Debay düsturunu alırıq:

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} N_A \pi \left( \alpha_e + \alpha_a + \frac{p_0^2}{3kT} \right) \quad (16.35)$$

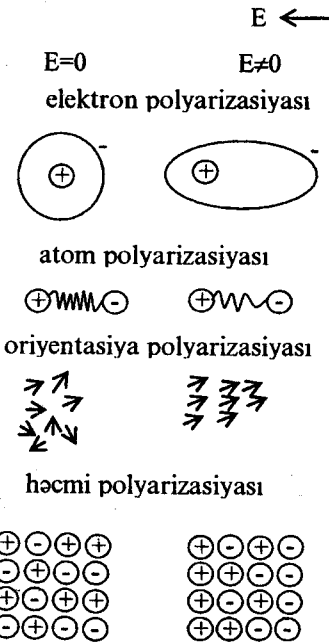
Burada  $\epsilon$ -statik dielektrik nüfuzluğu  $d$ -sıxlıq,  $M$ -molyar kütlədir. Qeyd edək ki, statistik dielektrik nüfuzluğu, konsentrasiya və polyarlaşma əmsalı bir-biriləri ilə tətbiqi olaraq aşağıdakı düsturla əlaqədardırlar:

$$\epsilon_s = 1 + 4\pi N\alpha \quad (16.36)$$

Əgər relaksasiya edən hissəciklər bir-biri ilə bağlı (əlaqəli) ionlardır-larsa onda bu növ polyarizasiya istilik ion polyarizasiyası adlanır. Zəif əlaqədə olan (sərbəst) ionlar kristallik qəfəsin defektləri hesabına yaranırlar. İonlara analogi olaraq əgər kristalda zəif əlaqəli olan elektronlar vardırsa, onların hesabına yaranan polyarizasiya elektron istilik polyarizasiyası adlanır.

Baxılan relaksasiya polyarizasiyaları ilə yanaşı bərk dielektrlərdə elekt-rikkeçiriciliklə əlaqədar daha bir polyarizasiya növü də müşahidə olunur. Bu polyarizasiya növü həcmi və ya yüksək gərginlikli polyarizasiya adlanır. Bu növ polyarizasiyanın mahiyyəti belədir: elektrik sahəsinin təsiri altında cərə-yankeçiricilərin hərəkəti zamanı ya onlar elektrodlara tam yaxınlaşa bilmirlər, ya da elektroda çatırlar lakin boşalmırlar (neytrallaşmırlar). Bu zaman kato- dun yaxınlığında müsbət, anodun yaxınlığında isə mənfi həcmi yüklər yaranır. Dielektrikdə yüklər bir-birindən makroməsafələrə qədər aralanırlar və yeni növ polyarizasiya yaradırlar. Elektrik sahəsi həcmi yükləri yaradır, istilik hərəkəti (diffuziya) isə onları dağdır. Bu səbəbdən həcmi polyarizasiya oriyentasiya polyarizasiyası aid edilə bilər.

Əgər dielektrik özündə makrostrukturlar saxlayarsa elektrik sahəsində bu strukturları, bu qeyri bircinslikləri bir-birindən aralayan səthlərdə həcmi yüklər toplanaraq yüklərin assimetriyasını yaradırlar, bu isə yenə də həcmi polyarizasiyanın meydana gəlməsinə səbəb olur (şəkil 16.15).

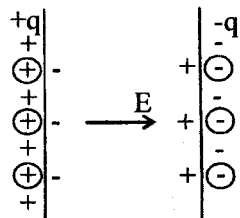


Şəkil 16.15

İdeal dielektrlərdə sərbəst ionlar və nüvə ilə zəif əlaqədə olan elektronlar olmadığından sabit cərəyanı keçirmirlər. Potensiallar fərqi olan iki elektrod arasında qoyulmuş dielektrik özünü adi kondensator kimi aparır. Elektrodlardakı yüklərin hesabına əvvəllər deyildiyi kimi dielektrikin polyarizasiyası baş verir, yəni molekulların daxili yükləri aralanırlar və dielektrikdə elektrik dipolları induksə olunur. Polyar dielektrlərdə (sabit dipol momentinə malik molekulları olan dielektrlərdə) molekulların dipollarının elektrik sahəsi istiqamətində oriyentasiya olunması nəticəsində əlavə polyarizasiya meydana gəlir (şəkil 16.16).

Sahənin istiqaməti dəyişdikdə elektrod- larda yüklərin işarələri dəyişir və bu səbəbdən polyarizasiyanın istiqaməti dəyişir.

Başqa sözlə, elektronların yerdəyişmə istiqaməti və sabit dipolların istiqaməti (orientasiyası) dəyişir. Dəyişən sahədə bu proses cərəyanın tezliyindən asılı olaraq dəfələrlə təkrar olunur. Molekulun polyarlaşma əmsalı böyük olduqca yəni elektronlarla nüvə arasındakı bağlılıq zəif olduqca və sabit dipolların dipol momentləri böyük olduqca dielektrikin polyarizasiyası böyük olur. Elektronların yerdəyişməsi (elektron polyarizasiyası) və atom nüvələrinin yerdəyişməsi (atom polyarizasiyası) prosesləri elə böyük sürətlə baş verir ki, sahənin praktiki olaraq istənilən tezliyində onunla sinxron olaraq təzahür edir. Orientasiya polyarizasiyası zamanı isə sahənin istiqaməti dəyişdikdə nisbətən böyük dipol molekulları sahə istiqamətində döndükləri zaman qonşu hissəciklərin müqavimətinə rast gəlirlər və ona görə də bu polyarizasiya ani yox, müəyyən zaman müddətində baş verir. Dəyişən sahədə dielektrikin polyarizasiyası sahənin tezliyindən asılıdır. Əgər hissəciklərin yerdəyişmə (atom və elektron polyarizasiyaları üçün) və dipol hissəciklərinin sahə istiqamətində dönmə müddətləri sahənin periodundan çox-çox kiçikdirsə, onda sahənin istiqaməti dəyişənə qədər hər üç növ polyarizasiya prosesi baş verəcəkdir. Lakin, əksinə relaksasiya adlanan bu yerdəyişmə və oriyentasiya (dönmə) müddətləri sahənin periodundan çox-çox böyükdürlərsə ( $\tau > T$ ) dielektrikdə heç bir polyarizasiya prosesi müşahidə olunmayacaqdır, çünki hissəciklər sahənin ardınca yerdəyişməyə və ya dönməyə macal tapmayacaqlar.



Şəkil 16.16

Aralıq hallarda isə ( $\tau \sim T$ ) yerini dəyişən və ya dönmə hissəciklər öz hərəkətlərində sahədən fazaca geri qalacaqdırlar və polyarizasiya ilə sahə arasında müəyyən fazalar fərqi yaranacaqdır. Bu isə, sonralar görəcəyimiz kimi dielektrikdə itkilərə gətirir.

Dielektrikin polyarizasiyası onun dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) ilə bilavasitə əlaqədardır. Belə ki, Kulon qanununa görə mühitin dielektrik sabiti böyük olduqca bu mühitdə olan müxtəlif işarəli yüklərin bir-birini cəzb etməsi azalır (zəifləyir,  $F_k = \frac{q_1 q_2}{\epsilon \cdot r^2}$ ). Hər bir yüklü hissəciyin ətrafında, dielektrikin polyarizasiyası nəticəsində ona əks işarəli olan yüklər toplanır və bu da öz növbəsində yüklərin arasındakı cazibə qüvvəsini azaldır. Elektrik sahəsində yekun rəfaksiya ( $R$ ) ilə dielektrik sabiti arasında  $R = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$  asılılıq mövcuddur.

Yuxarıda qeyd etdik ki, dielektriklər sabit cərəyanı keçirmirlər. Lakin dəyişən cərəyanın dielektrikdən keçməsi üçün yüklü hissəciklərin köçürülməsi tələb olunmur, bundan ötrü yüklərin tərپənməz nöqtələr ətrafındakı kiçik rəqsləri kifayət edir. Elektrik sahəsinin təsiri altında elektronların və atom nüvələrinin yerdəyişmələri və sabit dipolların dönmələri bu cür rəqslərdir və məhz bunlar elektrik dövrəsini qapayan yerdəyişmə cərəyanlarını yaranmasına səbəb olurlar.

Bu səbəbdən sabit cərəyan üçün izolyator hesab olunan maddələr məlum mənada dəyişən cərəyanı keçirirlər. Dielektriklərin dəyişən cərəyanı keçirmə qabiliyyətləri polyarizasiya ilə əlaqədar olan dielektrik sabitinin qiyməti ilə müəyyən olunur. Elə bu səbəbdən dielektrik sabitini bir çox hallarda dielektrik nüfuzluğu adlandırırlar. Beləliklə, dielektrik sabiti dəyişən cərəyanın dielektrikə nüfuzetmə ölçüsü kimi götürülə bilər.

Dipolun xarici elektrik sahəsindəki potensial enerjisi onun orta kinetik enerjisindən çox-çox kiçik olduğundan onların sahə istiqamətinə oriyentasiyası tam olmur. Sahəni ani olaraq aradan qaldırırdıqdan sonra broun hərəkəti oriyentasiyanı ləğv edir və molekullar dipol momentlərinin bərabər paylanmasına uyğun əvvəlki (başlanğıc) halına qayıdırlar. Dezoriyentasiya sürəti temperaturdan və mühitin özlüliyündən asılı olan relaksasiya müddəti ilə ( $\tau$ ) təyin olunur. Bu prosesdə dielektrikin polyarizasiyası tədricən sıfıra yaxınlaşır. Polyarizasiyanın  $R(t)$  bərpa olunması və ya yox olması prosesləri zamandan eksponensial asılı funksiya ilə xarakterizə olunur:

$$P(t) = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (16.37)$$

Burada  $\tau$ -sahənin təsirini kəsdikdən sonra polyarizasiyanın  $e$  dəfə azalması üçün sərf olunan zamandır və relaksasiya müddəti adlanır,  $A$ -sabitdir.

Sahənin təsiri kəsildikdən sonra molekulların istilik hərəkətlərinin təsiri ilə öz əvvəlki vəziyyətlərinə ( $P=0$  olan hala) gəlmə prosesinə molekulun dipol momentinin bir tarazlıq halından (maksimal polyarizasiya halından) digər tarazlıq halına ( $P=0$ ) keçməsi kimi baxsaq və bu keçid üçün sərf olunan enerjini  $\Delta H$  (potensial çəpərin hündürlüyü) ilə işarə etsək relaksasiya müddəti ilə  $\Delta H$  arasında asılılıq

$$\tau = A \cdot e^{\frac{\Delta H}{kT}} \quad (16.38)$$

düsturu ilə ifadə olunur.

Relaksasiya müddəti ( $\tau$ ) sahənin periodundan ( $T$ ) kiçik olduqda (aşağı tezliklərdə və yüksək temperaturlarda), yəni  $\tau \ll T$  ( $\omega_E \cdot \tau \ll 1$ ) olduqda, dipollar sahənin dəyişməsi ilə sinxron dönürlər və həmişə onunla tarazlıqda olurlar. Bu halda dielektrik sabiti özünün statik sahədəki aldığı ən böyük qiymətini alır və

molekulyar polyarizasiyanın qiyməti  $P_s = \frac{\epsilon_s - 1}{4\pi} E$  olur. ( $\epsilon_s$ -sabit sahədə die-

lektrik sabitdir). Sahənin yüksək tezliklərində və kiçik temperaturlarda, yəni  $\tau \gg T$  ( $\omega_E \cdot \tau \gg 1$ ) olduqda oriyentasiya polyarizasiyası aradan qalxır-sahə öz istiqamətini tez-tez dəyişdirir və dipollar dönməyə macal tapmırlar. Lakin elektron və atom polyarizasiyaları yenə də sahə sabit olduğu qədər

qiymətləri alır və molekulyar polyarizasiya  $P_\infty = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E$  qiymətinə qədər

azalır (şəkil 16.17)

Burada  $\epsilon_\infty$  yüksək tezliklərdə dielektrik sabitidir.



İdeal dielektriki-kondensatoru sabit sahəyə gətirək. Bu halda kondensatorun lövhələrinə  $U$  gərginliyini (potensiallar fərqi) versək, yəni  $E$  elektrik sahəsini yaratmaq, polyarizasiya ani olaraq yaranır, dipollar sahə ilə eyni fazada dönürlər. Belə ideal kondensatorda  $\varepsilon = \varepsilon_s$  olur.

Əgər belə ideal kondensatoru  $E = E_0 e^{i\omega t}$  dəyişən elektrik sahəsinə gətirək

yardəyişmə cərəyanı (tutum cərəyanı, polyarizasiya hesabına yaranan cərəyan) gərginliyə (potensiallar) fərqi nəzərən  $90^\circ$  sürüşmüş olacaqdır. Doğrudan da, dipollar sahə ilə eyni fazada döndükdə cərəyan şiddəti ( $I$ ) ideal kondensatorda öz maksimal qiymətini  $U=0$  ( $U=E \cdot d$ ,  $d$ -kondensatorun lövhələri arasındakı məsafədir) olduqda alır. Bu onunla əlaqədardır ki, cərəyan şiddətinin qiyməti yüklərin yardəyişmə sürəti ilə müəyyən olunur.

Bu işə öz növbəsində gərginliyin mütləq qiyməti ilə deyil, onun dəyişmə sürəti ilə müəyyən olunur. 16.18-ci şəkildən görüldüyü kimi, cərəyan şiddətindən  $1/4$  period gec olaraq gərginlik öz maksimal qiymətini alır. Başqa sözlə, onlar ( $I$  və  $U$ ) fazaca bir-birilərindən  $90^\circ$  fərqlənirlər. Bunu asanlıqla göstərmək olar. Dəyişən cərəyan mənbəyinə qoşulmuş kondensatorun yükü həmişə potensiallar fərqi ilə (gərginliklə) düz mütənasibdir:

$$Q = CU = CU_0 \sin \omega t \quad (16.39)$$

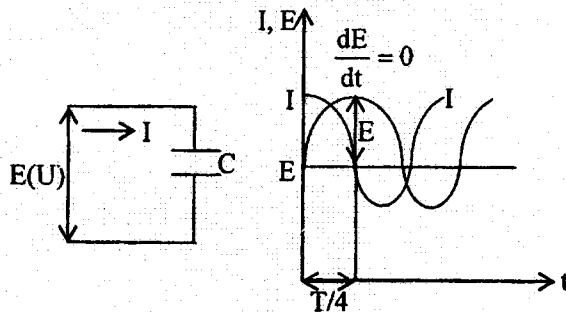
Burada  $U$ -verilmiş anda  $U_0$ -gərginliyin maksimal qiymətidir,  $\omega$ -cərəyanın tezliyidir. Cərəyan şiddətinin

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(cU_0 \sin \omega t)}{dt} = CU_0 \omega \cos \omega t \quad (16.40)$$

qiymətində  $\cos \omega t = \sin \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right)$  olduğunu nəzərə alsaq,

$$I = CU_0 \omega \sin \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (16.41)$$

alırıq. Görüldüyü kimi, cərəyan şiddəti fazaca gərginliyi  $90^\circ$  qabaqlayır.



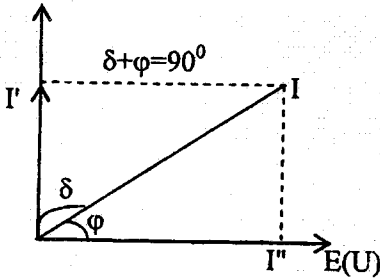
Şəkil 16.18

Beləliklə, tutum cərəyanı  $I_c$  üçün

$$I_c = \frac{U}{\frac{1}{\omega C}} = \omega UC = \omega U \varepsilon C_0 \quad (16.42)$$

yaza bilərik. Burada  $C_0$ -dielektrik olmadıqda (vakumda),  $C$  isə dielektrik olduqda kondensatorun tutumudur ( $C = \varepsilon C_0$ ). Belə ideal kondensatorda cərəyan şiddəti ilə gərginlik arasında fazalar fərqi  $90^\circ$  olduqda elektrik enerji itkisi baş vermir. Bu onunla əlaqədardır ki, kondensatoru yüklədikdə sərf olunan enerji cərəyanın istiqaməti dəyişdikdə baş verən boşalmada dövrəyə qayıdan enerjiyə bərabər olur. Buna görə belə dielektrikin işlətdiyi güc sıfıra bərabər olur.

Real dielektriklərdə isə tamam başqa mənzərə alınır. Dielektrikin molekullarının dipollarının oriyentasiyasının sahədən geridə qalması və dielektrik relaksasiya müddətlərinin sonlu olması hesabına dielektrik period ərzində əldə etdiyi enerjini dövrəyə tam qaytara bilmir və ona görə də enerjinin bir hissəsi udulur və istilik şəklində səpilir. Yüklərin yerdəyişməsinə (dipolların dönməsinə) zaman tələb olduğundan cərəyan şiddəti özünün maksimal qiymətini ideal dielektriklərdə olduğundan bir qədər tez alır və cərəyan gərginliyi  $90^\circ$  deyil,  $90^\circ$ -dən az bucaq altında qabaqlayır (şəkil 16.19).



Şəkil 16.19

Belə kondensatordan keçən cərəyan artıq iki hissədən gərginliyi  $90^\circ$  qabaqlayan yerdəyişmə (tutum) cərəyanından ( $I' = \omega U \varepsilon' C_0$ ) və gərginliklə eyni fazada

olan itki və ya aktiv cərəyandan ( $I'' = \omega U \varepsilon'' C_0$ ) ibarət olacaqdır:

$$I = I' + I'' = \omega UC_0 (\varepsilon' + \varepsilon'') \quad (16.43)$$

Cərəyan şiddəti ilə gərginlik arasındakı fazalar fərqi  $90^\circ$ -ə qədər tamamlayan bucağın tangensinə dielektrik itki bucağı deyilir:

Əslində dielektrik itkiləri dielektrikin dəyişən elektrik sahəsində sabit elektrik sahəsində olduğuna nisbətən artıq qızmasını xarakterizə edir. Bu dielektrikin hissəciklərinin sahənin dəyişməsinin arxasınca hərəkət edərək ona çatmaq cəhdləri ilə əlaqədardır. Doğrudan da, dielektrik hissəcikləri həmişə onları yerdəyişməyə və ya dönməyə vadar edən elektrik sahəsinin arxasınca «çatmaq» üçün hərəkət etdikdə sürtünməyə və ya onların bu hərəkətlərinə mane olan digər hissəciklərlə qarşılıqlı təsirə məruz qalırlar. Bu isə dielektrikin sabit sahədə olduğuna nisbətən daha çox qızmasına səbəb olur.

Qeyd edək ki, enerjinin dissipasiyası tam cərəyanın tətbiq olunan gərginliklə eyni fazada olan (elektrik sahəsi ilə olan) toplananı ilə əlaqədardır. Cərəyanın aktiv komponentinin (itki cərəyanı) tutum cərəyanına (reaktiv

cərəyana) olan nisbəti dielektrikin ən vacib xarakteristikalarından biridir və dielektrik itkisi bucağının tangensi adlanır:

$$\tan \delta = \frac{I''}{I'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (16.44)$$

Burada  $\varepsilon'$ -kondensatorun köynəkləri arasında dielektrik olduqda ölçülən dielektrik nüfuzluğu,  $\varepsilon''$ -dielektrik itkiləri əmsalıdır. Beləliklə dielektrik nüfuzluğu

$$\varepsilon' = \varepsilon'' - i\varepsilon'' \quad (16.45)$$

düsturu ilə ifadə olunur.  $\varepsilon'$  və  $\varepsilon''$ -uyğun olaraq dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələridir.

Kondensatorun dielektrik olduqda tutumunu və müqavimətini ölçməklə  $\varepsilon'$  və  $\varepsilon''$ -kəmiyyətlərini

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0}; \varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega C_0} \quad (16.46)$$

tənlikləri ilə hesablamaq olar. Burada  $\sigma$ -v tezliyində ölçülmüş məxsusi elektirikkeçiriciliyidir. Axırını tənlik  $\varepsilon'' = 1/\omega RC_0$ -münasibətinə ekvivalentdir. Burada  $R$ -müqavimətdir.

Dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkisi əmsalı ( $\varepsilon''$ ) sahənin tezliyinin funksiyasıdır.

Tezlik sıfıra yaxınlaşarsa dielektrik özünü sabit sahədə olduğu kimi aparır. Ona görə sabit sahədə itkinin olmadığını qəbul edərək yazmaq olar:

$$\varepsilon''_v \rightarrow 0 \quad \text{və} \quad \varepsilon'_v \rightarrow \varepsilon_s \quad (v \rightarrow 0 \text{ olduqda}) \quad (16.47)$$

Əgər kompleks dielektrik nüfuzluğunun aktiv komponenti sıfıra bərabər deyilsə,  $\varepsilon'_v$ -nin qiyməti  $\varepsilon_s$ -dən bir qədər kiçik olacaqdır. Digər tərəfdən, yüksək tezliklərdə ( $v \rightarrow \infty$ )  $\varepsilon'$  optik dielektrik nüfuzluğunun ( $\varepsilon_\infty$ ) qiymətinə bərabər olacaqdır ( $v \rightarrow \infty$  olduqda  $\varepsilon'_v \rightarrow \varepsilon_\infty$  olur).

Kompleks dielektrik nüfuzluğunun tezlikdən asılılığının ifadəsini ilk dəfə Debay almışdır:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (16.48)$$

(16.45) və (16.48) tənliklərinin birgə həlli  $\varepsilon'$  və  $\varepsilon''$  komponentlərini tapmağa imkan verir:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (16.49)$$

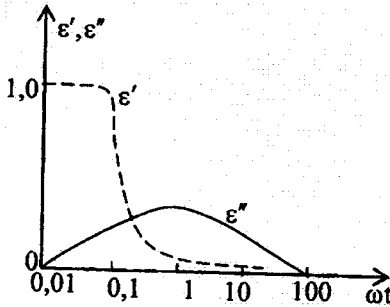
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (16.50)$$

(16.49) və (16.50)-dən dielektrik itkisi üçün

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty) \cdot \omega^2\tau^2} \quad (16.51)$$

ifadəsini alarıq. (16.49-16.51) tənlikləri dielektrikin xarici dəyişən sahədə özünü neçə apardığını təsvir edirlər. Bu tənliklərin çıxarılışı tarazlığın bərqərar olunmasının eksponensial xarakter daşdığına əsaslanmışdır.

Əksər hallarda belə asılılıq  $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \ll 1$  şərti daxilində doğrudur (bu şərt duru məhlullarda ödənilir). Dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali qiymətləri tezlikdən asılı olmaqla yanaşı temperaturdan da asılıdır və bu asılılıq qeyri-aşkar şəkildə deyil, relaksasiya müddətinin və  $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  kəmiyyətinin temperaturdan asılılığı şəklində təzahür edir.



Şəkil 16.20

Debay tənliklərinin ödənildiyi hallarda (16.49) və (16.50) tənliklərindən  $\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}$  və  $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}$  kəmiyyətlərinin  $\omega\tau$ -dan asılılıqları aşağıdakı kimi olacaqdır (şəkil 16.20).

Sabit temperaturda, maksimum nöqtəsində tezlik  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega} = 0$  şərtindən tapılır.

Dielektrik itkisinin ( $\varepsilon''$ ) maksimum qiyməti  $\omega_{max} \cdot \tau = 1$  qiymətində olur.  $\omega_{max} \cdot \tau = 1$  qiyməti

(16.49), (16.50) və (16.51) tənliklərində yerinə yazsaq alarıq:  $\varepsilon'$  ( $\varepsilon''$ ) diaqramında maksimum nöqtəsinin koordinatları

$$\varepsilon_{max}^1 = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (16.52)$$

$$\varepsilon_{max}'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (16.53)$$

$$\tau \gamma \delta = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty} \quad (16.54)$$

Bu tənliklər dielektrikdə gedən proseslərin mexanizmindən asılı olmayaraq keyfiyyətcə dielektrik nüfuzluğunun və dielektrik itkilərinin dəyişməsinə təsvir edir. (16.50)-ci tənlikdən görünür ki, dielektrik itkiləri əmsalı həm çox kiçik, həm də çox böyük tezliklərdə sıfıra yaxınlaşır. Bu nəticə orientasiya polyarizasiyasının sahəyə nəzərən gecikməsi təsəvvürlərinə uyğun gəlir.

Debay düsturları təcrübi nəticələri təhlil etmək və qrafik göstərmək üçün istifadə oluna bilər. (16.49) və (16.50) tənliklərini birlikdə həll etsək,

$$\left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (16.55)$$

Radiusu  $R = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$  olan çevrə tənliyini alarıq.

Əgər ordinat oxu boyu  $\epsilon''$ -in absis oxu boyu isə  $\epsilon'$ -in qiymətlərini qoysaq, Debay tənliyinə uyğun olan nöqtələr mərkəzi  $\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$  olan yarımçevrənin üzərində olacaqlar (şəkil 16.21).

(16.53) tənliyinə görə, maksimum nöqtəsində oriyentasiya polyarizasiyası iki dəfə azalır və bu nöqtəyə uyğun tezlik

$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}$  olur. Beləliklə, Debay düsturları ödəndikdə qrafikdən (şəkil 16.21)

relaksasiya müddətini (bir relaksasiya müddəti olan hal üçün) və  $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$  kəmiyyətlərini təyin etmək olar.

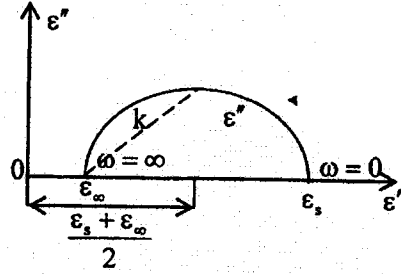
Lakin adəti üzrə polyar dielektriklərin molekullarının relaksasiya müddətləri eyni olmur və molekulların relaksasiya müddətinə görə paylanması mövcud olur. Yüksəkmolekullu birləşmələrin (polimerlərin) molekullarının bu cür paylanmasının diapazonu çox geniş olur. Relaksasiya müddətlərinin paylanmasını nəzərə ala bilən tənliklərdən ən müvəffəqiyyətli və geniş yayılmışı K.Koul və İ. Koulun təklif etdikləri tənlikdir:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (16.56)$$

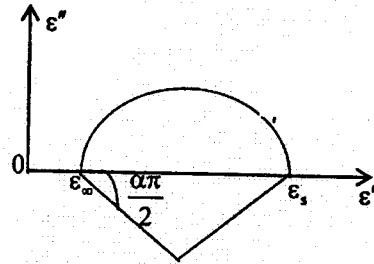
$\alpha$ -paylanmanı xarakterizə edən empirik əmsaldır və 0-da 1-ə qədər qiymətlər alır,  $\tau$ -ən çox ehtimallı relaksasiya müddətidir. Bu qiymət  $\epsilon'' = \epsilon''_{\max}$  olan  $\omega_{\max}$  tezliyinin qiymətinə uyğun gəlir.  $\alpha=0$  olduqda (16.56) tənliyi Debay tənliyinə çevrilir.

Koul-Koul metodunda bir relaksasiya müddətinə uyğun olan yarımçevrə mərkəzi həqiqi oxdan aşağıda yerləşən çevrənin qövsü ilə əvəz olunur (şəkil 16.22). Bu çevrənin diametri absis oxunu  $\epsilon = \epsilon_\infty$  nöqtəsində kəsir və absis oxu ilə  $\frac{\alpha\pi}{2}$  bucağı əmələ gətirir. Müxtəlif tezliklərdə alınan təcrübi nöqtələrdən keçən və mərkəzi  $\epsilon'$ -oxundan aşağıda olan qövsü çəkməklə  $\alpha$ -nın və  $\tau_0$ -in qiymətlərini tapmaq olar.

Relaksasiya polyarizasiyasının ilk nəzəriyyəsinə Debay vermişdir. O, makroskopik özlülüüyü  $\eta$  olan mayədə fırlanan  $a$  radiuslu sferik molekul üçün relaksasiya müddətini təyin etməyə imkan verən tənlik almışdır:



Şəkil 16.21



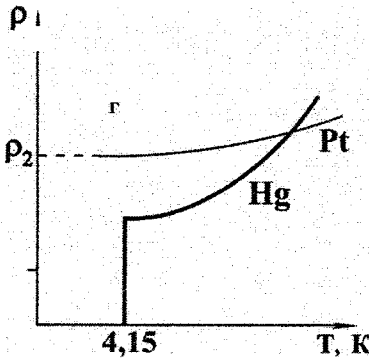
Şəkil 16.22

$$\tau = \frac{4\pi\eta \cdot a^3}{kT} \quad (16.57)$$

(16.57) tənliyi təqribi tənlikdir, çünki burada mikroskopik özlülük əvəzinə makroskopik özlülük istifadə olunmuş, kəsilməz mühitdə hərəkət edən molekul küre şəklində götürülmüşdür.

### § 16.13. İfrat keçiricilik

Metalların müqaviməti temperatur azaldıqca kiçilir və  $\rho(T)$  asılılığını temperaturun sıfır qiymətinə ekstrapolyasiya etdikdə onun aldığı qiymət qalıq müqaviməti adlanır. Bu, onunla bağlıdır ki, bütün temperaturlarda atomların və ya ionların istilik rəqsi hərəkəti mövcuddur və elektronlar həmin rəqslərdən səpilərək öz nizamlı hərəkətlərindən kənara çıxırlar. Bu isə cərəyanın azalmasına, yəni müəyyən müqavimətin yaranmasına gətirib çıxarır. Lakin elə keçiricilər mövcuddur ki, temperaturun müəyyən böhran qiymətindən kiçik qiymətlərində ( $T < T_b$ ) onların elektrik müqaviməti sıfrayışla sıfıra qədər azalır. Bu hadisə 1911-ci ildə ilk dəfə Kammerlinq-Onnes tərəfindən civədə müşahidə olunmuşdur. O, müəyyən etmişdir ki, temperatur  $T=4,15\text{K}$  olduqda civə qeyri-adi elektrik xassələrinə malik olub, yeni bir hala keçir (Şəkil 16.23).

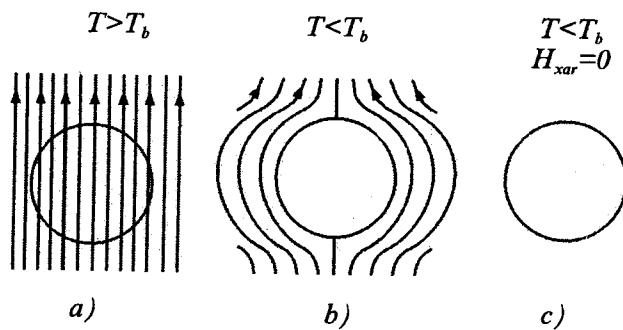


Şəkil 16.23. İfratkeçiricidə xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığı.

Şəkildən görüldüyü kimi, platinin müqaviməti  $T=0\text{K}$  olduqda müəyyən  $\rho_0$  qiymətini aldığı halda civənin müqaviməti  $T=4,15\text{K}$  olduqda kəskin azalır və sıfıra bərabər olur. Kammerlinq-Onnes, bu hadisəni ifratkeçiricilik adlandırmışdır. Bir qədər sonra Kammerlinq-Onnes müşahidə etmişdir ki, metal xarici maqnit sahəsinə gətirildikdə sahənin müəyyən böhran qiymətindən böyük qiymətlərində ( $H > H_b$ ) onun elektrik müqaviməti bərpa olunur. Ölçmələr göstərmişdir ki, elektrik müqavimətinin qiymətinin sıfıra qədər azalması çox kiçik, lakin sonlu tempe-

ratur intervalında baş verir. Bu intervalın eni təmiz metallar üçün  $10^{-3} \div 10^{-4}$  K olur və metalda qarışıqlar olarsa, bu interval artır.

Təcrübələr göstərmişdir ki, ifratkeçirici halında metalın xüsusi müqaviməti  $10^{-20}$  Om·sm tərtibində olur (müqayisə üçün qeyd edək ki, misin maye helium temperaturunda elektrik müqaviməti təxminən  $10^{-9}$  Om·sm olur). İfratkeçirici naqilləri müqaviməti çox kiçik olan (ideal keçirici) naqillərdən fərqləndirən cəhətlərdən biri zəif maqnit sahələrin ifratkeçirici naqılın daxilinə (dərnlilərinə) keçə bilməməsidir. Dediklərimiz şəkil 16.24-də təsvir olunmuşdur.



Şəkil 16.24. Naqilin normal (a) və ifratkeçirici (b) halda xarici maqnit sahəsində və ifratkeçiricinin xarici sahə olmadığı (c) özünü aparması.

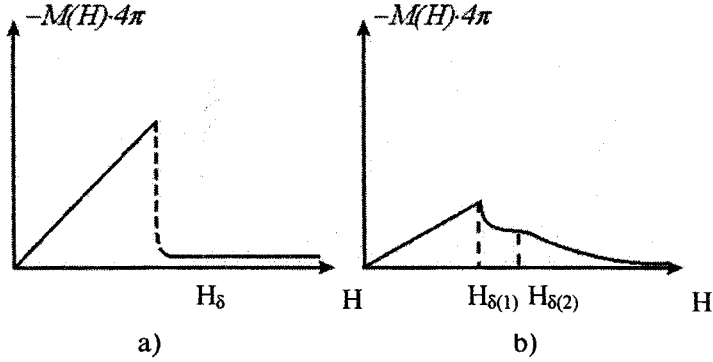
Əgər naqil normal haldadırsa ( $T > T_b$ ) maqnit sahəsi onun daxilinə keçir (a), naqili soyutduqda isə ( $T < T_b$  olduqda) naqil ifrat keçirici hala keçir və maqnit sahəsi naqildən itələnir və onun daxilinə keçə bilmir (b). Nəhayət maqnit sahəsi olmadıqda ifratkeçirici naqil maqnitlənir. İfratkeçirici naqildən xarici sahənin itələnməsi Meysner effekti adlanır.  $T < T_b$  olduqda maqnit sahəsinin naqilin daxilinə keçə bilməməsi onun ideal diamaqnit olduğunu göstərir. Naqil uzun sərt silindr şəklində olarsa və maqnit sahəsi silindrin oxu boyunca yönəlsə, onun diamaqnit momenti və diamaqnit qavrayıcılığı

$$M_d = -\frac{1}{4\pi} \cdot H_{xar} \quad (16.58)$$

$$\chi_d = \frac{M_d}{H_{xar}} = -\frac{1}{4\pi} \quad (16.59)$$

olur. Burada  $M_d$  -diamaqnit momenti,  $\chi_d$ -diamaqnit qavrayıcılığı,  $H_{xar}$ -xarici maqnit sahəsidir. Bu, normal halda olan metalın diamaqnit momentindən təxminən  $10^5$  dəfə böyükdür. Meysner effekti  $T < T_b$  olduqda ifratkeçirici naqilin səthində çox kiçik təbəqədə sönməyən dairəvi cərəyanların meydana gəlməsi ilə bağlıdır. Bu cərəyanın yaratdığı maqnit momenti xarici sahəni kompensə edir. Təcrübə göstərir ki, kiçik sahələr ifratkeçirici nümunənin yalnız  $10^5 \div 10^{-6}$  sm qalınlığına qədər nüfuz edə bilər. Kifayət qədər böyük sahələrdə özlərini aparma xarakterinə görə ifratkeçiricilər iki sinfə bölünürlər. Şəkil 16.25-də sxematik olaraq hər iki sinif ifratkeçiricinin maqnitlənmə əyrisi göstərilmişdir.

Əyrilərin başlanğıc düzxətli hissəsi ( $M = -H/4\pi$ ) Meysner effektinin işlədiyi hissəsidir. Əyrilərin sonrakı gedişi birinci (a) və ikinci (b) növ ifratkeçiricilərdə kəskin fərqlənir. Fərz edək ki, səthi cərəyan məhz bu tərtibli təbəqədə I növ ifrat keçiricidə (təmiz metallar) axır. Maqnit sahəsinin müəyyən böhran qiymətində ( $H = H_b$ ) ifrat keçiricilik itir, sahə sıçrayışla naqilin daxilinə keçir və metal bütün həcmdə normal hala keçir. Bu zaman ifratkeçirici naqilin məxsusi diamaqnit momenti sıçrayışla  $\sim 10^5$  dəfə azalır. Böhran maqnit sahə-



Şəkil 16.25. I (a) və II(b) növ ifratkeçiricidə maqnitlənmənin maqnit sahəsinin intensivliyindən asılılığı.

sinin çox sadə termodinamik mənası vardır. Sahə olmadıqda temperaturun  $T < T_b$  qiymətində naqilin ifratkeçirici halında sərbəst enerjisi  $F_{if}$  onun normal haldakı sərbəst enerjisindən  $F_n$  kiçikdir ( $F_{if} < F_n$ ). Sahəni qoşduqda ifratkeçirici naqilin sərbəst enerjisi  $H^2/8\pi$  qədər artır. (Bu, maqnitləşmə zamanı görülən işdir) və  $H_b$ , keçid nöqtəsindəki, tarazlıq şərtindən tapılır

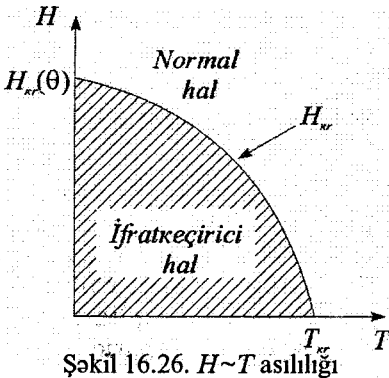
$$F_{if} + \frac{H^2}{8\pi} = F_n \quad (16.60)$$

Buradan

$$H_b = \sqrt{8\pi(F_n + F_{if})} \quad (16.61)$$

olur. Sahənin böhran qiyməti temperaturdan asılıdır.  $T=0$  olduqda  $H_b$  maksimal qiymət olaraq temperaturun artması ilə monoton azalır və  $T=T_b$  olduqda sıfıra bərabər olur (Şəkil 16.26). Böhran maqnit sahəsinin temperaturdan asılılığını ( $H_b(T)$ ) öyrənməklə ifratkeçiricilərin bütün termodinamik xassələrini hesablamaq olar. Doğrudan da, (16.60) ifadəsini temperatúra görə diferensiallaşdıraraq ifratkeçirici hala faza keçidinin  $Q$  istiliyini tapmaq olar:

$$Q = T(S_H - S_{if}) = -T \frac{H_\delta}{4\pi} \cdot \frac{dH_\delta}{dT} \quad (16.62)$$



Şəkil 16.26.  $H \sim T$  asılılığı

Burada  $S$ -vahid həcmnin entropiyasıdır, mənfi işarəsi isə naqilin ifratkeçirici haldan normal hala keçdikdə istiliyin udulduğunu göstərir. Ona görə də ifratkeçiricilik maqnit sahəsi vasitəsilə aradan qalxırsa və bu adiabatik olaraq baş versə, onda naqil soyuyur.

II növ ifratkeçirigilərə əksər ərintilər və aşqar vurulmuş I növ ifrat keçiricilər aiddirlər. Şəkil 16.25-dən görüldüyü kimi II növ ifratkeçiricilərdə maqnit sahəsinin təsiri

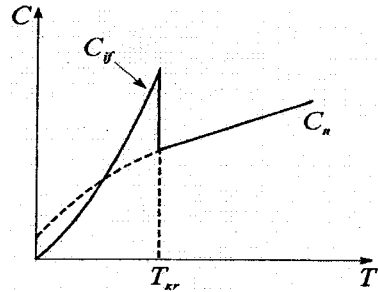


ilə ifratkeçiricilik halının aradan qalxması daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Maqnit momentinin azalması müəyyən intervalda sahənin nümunəyə nüfuz etməyə başladığı andan ( $H_b$ ) ifratkeçiriciliyin tam aradan qalxması anına ( $H_{b_2}$ ) qədər davam edir. Maqnit sahəsi olmadıqda ( $H=0$ ) istilik tutumunun tədqiqi göstərir ki, temperatur azaldıqda böhran temperaturunda ( $T=T_b$ ) istilik tutumu sıçrayışla artır və ifratkeçirici haldakı istilik tutumu metalın normal haldakı istilik tutumundan  $\sim 3$  dəfə böyük olur (şəkil 16.27). Bu zaman, (16.61) ifadəsindən görüldüyü kimi,  $T=T_b$  olduqda  $H_b=0$  olur və faza keçidi istiliyi  $Q=0$  olur. Beləliklə, metal naqilin normal haldan ifratkeçirici hala keçməsi II növ faza keçididir. (16.61) ifadəsindən istilik tutumunun  $C_{if}-C_n$  sıçrayışı ilə  $T=T_b$  temperaturundakı  $H_b(T)$  əyrisinin bucaq əmsalı arasındakı əlaqəni tapmaq olar.

$$C_{if} - C_n = \frac{Tk}{4\pi} \left( \frac{dH_b}{dT} \right)_{T=T_b}^2 \quad (16.63)$$

$C_{if}$  və  $C_n$  - istilik tutumunun uyğun olaraq ifrat keçirici və normal haldakı qiymətləridir.

İfrat keçiriciliyin ilk nəzəriyyəsini Q.London və F.London vermişlər. Onlar ifrat keçiricilik halını makroskopik kvant halı hesab edərək bu hadisənin fenomenoloji nəzəriyyəsini kiçik sahələrdə vermişlər. Bu nəzəriyyənin köməyi ilə onlar ifratkeçiricilərin kiçik sahələrdə (Meysner effekti) və elektrik müqaviməti olmadıqda bir sıra xassələrini izah etmişlər. Sonralar V.Qinzburq və L.Landau bu nəzəriyyəni ümumiləşdirərək ifratkeçiricilərin böyük maqnit sahələrində bir sıra xassələrini izah etmişlər. İfratkeçiriciliyin müasir nəzəriyyəsini 1957-ci ildə D.Bardin, D.Şriffel, L.Kuper (BKŞ) və N.Boqolyubov vermişlər. Kuperə görə spinləri bir-birinin əksinə yönəlmiş iki elektron müəyyən şərtlər daxilində birləşərək yükü  $2e$ , tam momenti isə sıfır olan cüt əmələ gətirirlər. Bu cüt Boze-Eynşteyn statistikasına tabedir və Boze kondensasiyasına məruz qalır. Bu cür kondensat məlum olduğu kimi, ifrataxıcılıq xassəsinə malikdir.  $T=0$  olduqda bütün elektronlar cütləşirlər. Bu cütlər elektromaqnit dalğası kvantını və səs dalğaları kvantını (fonon) udaraq aralanırlar (rabitə qırılır). Bu zaman sistemdə həyəcanlanma baş verir. Temperaturun sıfırdan fərqli qiymətlərində həyəcanlamaların və cütlərin sayları arasında tarazlıq əmələ gəlir. Temperatur artdıqda həyəcanlaşmaların sayı artır, uyğun olaraq cütlərin sayı azalır. Həyəcanlaşmaların enerji spektrində bir həyəcanlanmanın yaranması üçün minimal enerjiyə uyğun potensial çəpər mövcud olur. Elektronları cütləşdirən cazibə qüvvələrinin təbiəti ümumiyyətlə mürək-



Şəkil 16.27. İfratkeçiricidə istilik tutumunun temperaturdan asılılığı.

kəbdir. Lakin əksər, ifratkeçiricilərdə bu qüvvələr elektronların fononlarla qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır.

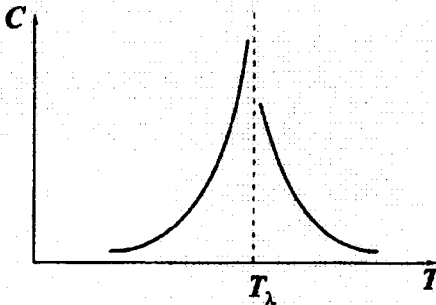
Yekunda qeyd etmək lazımdır ki, ifratkeçiricilərdə elektrik müqaviməti olmadığından onlarda Coul-Lens istiliyi ayrılır. Ona görə yüksəktemperaturlu ifratkeçiricilərin tapılmasının əhəmiyyətinin nə dərəcədə böyük olduğunu başa düşmək çətin deyildir. Hal-hazırda bu problemlərin həlli bəşəriyyət qarşısında duran ən aktual məsələlərdən biridir.

## § 16.14. İfrataxıcılıq

1908-ci ildə Kamerlinq-Onnes maye heliumun ( $^4\text{He}$ )  $T=2,18\text{K}$ -də tamamilə qeyri-adi bir faza halına keçdiyini müşahidə etmişdir. Maye heliumun xassələrini tədqiq edən Keezom həmin temperaturda ikinci növ faza keçidinin baş verdiyini sübut etmişdir. Daha sonralar P.L.Kapitsa tamamilə yeni bir hadisə - maye heliumun ifratəxıcı hala keçməsinə kəşf etdi. Sözsüz ki, bu hadisə klassik fizikanın mövcud qanunları ilə izah edilə bilmədi. Maye heliumun daha bir qeyri-adi xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, o, doymuş buxarının təzyiqi altında heç bir temperaturda, hətta mütləq sifirda ( $T=0\text{ K}$ ) da bərk hala keçmir. Bunun səbəbi helium atomlarının sıfırıncı rəqslərinin böyük və aralarındakı qarşılıqlı təsirin isə çox zəif olmasıdır. Heliumun həm ifrat keçiriciliyi, həm də mütləq sifirda bərk hala keçməməsi həmin mayədə kvant effektlərinin təzahürüdür və onun kvant nəzəriyyəsi 1941-ci ildə L.Landau tərəfindən verilmişdir.

### § 16.14.1. HeII-kvant mayesidir

Məlumdur ki, temperaturu azaltdıqda istilik hərəkətinin intensivliyi azalır və mütləq sifirda bütün atomlar tarazlıq halı ətrafında kiçik rəqslər edirlər və cisimlər maye halından bərk hala keçirlər. Bir az əvvəl qeyd etdiyimiz kimi, maye helium təbiətdə yeganə mayedir ki, öz doymuş buxarının təzyiqi altında hətta mütləq sifirda ( $T=0\text{ K}$ ) belə kristal halına keçmir. Maye heliumu  $T=0\text{ K}$



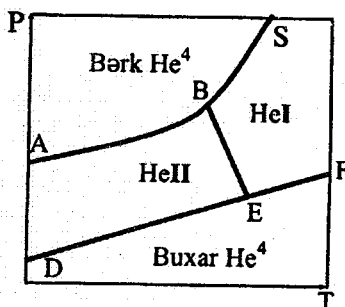
Şəkil 16.28

temperaturda bərk hala keçirmək üçün ən azı 25 atm təzyiq tətbiq etmək lazımdır. Helium mayeləşdirildikdən sonra onun xassələri müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, temperaturun müəyyən qiymətində ( $T=2,18\text{ K}$ ) maye heliumun istilik tutumu, istidən genişlənmə əmsalı və termodinamik potensialın digər ikinci tərtib törəmələri sıçrayışla dəyişir, yəni II növ faza keçidi baş

verir. Bu hadisə heliumun  ${}^4_2\text{He}$  izotopunda baş verir. Keçid temperaturu istilik tutumunun temperaturdan asılılığına oxşar olaraq  $T_\lambda$  ilə işarə edilir və  $\lambda$  nöqtə adlanır (şəkil 16.28).

Keçid temperaturundan böyük temperaturlarda maye helium HeI, kiçik temperaturlarda isə HeII adlanır. HeI adı mayelərin xassələrinə, HeII isə anomol xassələrə malik olur. Beləliklə, heliumun hal diaqramı digər cisimlərin hal diaqramlarından kəskin fərqlənir. Heliumun hal diaqramı sxematik olaraq  $P$ - $T$  koordinatlarında şəkil 16.29-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, bərk halda olan helium iki maye heliumla HeI və HeII ilə ( $BS$  və  $AB$  əyriləri boyunca), buxar halında olan helium, yenə də  $DE$  və  $EF$  əyriləri boyunca iki maye heliumla (HeI və HeII) və iki maye helium (HeI və HeII)  $BE$  əyrisi boyunca biri-birilə tarazlıqda olurlar.

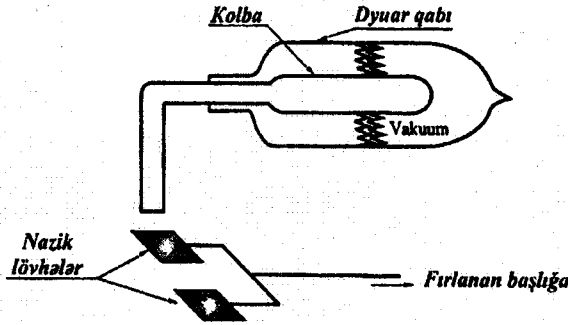
Başqa sözlə, heliumun hal diaqramı başqa cisimlərin hal diaqramlarından fərqli olaraq buxar, maye və bərk cismin tarazlıqda olduğu bir nöqtə ilə deyil, iki nöqtə ilə - iki maye və bərk halın tarazlıqda olduğu  $B$  nöqtəsi və iki mayenin və buxarın tarazlıqda olduğu  $E$  nöqtəsi ilə xarakterizə olunur. Çoxsaylı təcrübələrlə müəyyən olunmuşdur ki, HeI adi mayelərin xassələrinə, HeII isə başqa mayelərdən kəskin fərqlənən anomal xassələrə malikdirlər. Müəyyən olunmuşdur ki, HeI çox nazik yarıqlardan keçdikdə onun axması praktik olaraq özlülüksüz baş verir. Özlülüyin ən böyük qiyməti  $10^{-11}$  puaz olur və bu da HeI-in özlülüyündən  $10^6$ -dəfə kiçik olur. Bu hadisəni Kapitsa ifrataxıcılıq adlandırmışdır. Lakin, özlülüyü rəqs edən disk və silindr metodu ilə ölçükdə HeII üçün  $\eta=10^{-5}$  puaz alınır. Beləliklə, özlülüyn müxtəlif metodlarla ölçülməsi onun bir-birindən bir neçə tərtib fərqlənən qiymətlərini verir.



Şəkil 16.29. Heliumun hal diaqramı

Klassik təsəvvürlərə görə kiçik özlülüyə malik mayelər eyni zamanda kiçik istilik keçiriciliyinə malik olurlar. Lakin, Keezom maye heliumun istilik keçiriciliyini ölçərək müəyyən etmişdir ki, HeII-nin (ifrataxıcı heliumun) istilik keçiriciliyi HeI-in istilik keçiriciliyindən  $5 \cdot 10^6$  dəfə, təmiz misin istilik keçiriciliyindən isə  $10^3$  dəfə böyükdür. Bu nəticə HeII-nin ifrataxıcılıq ilə ziddiyyət təşkil edir. Bu ziddiyyətləri Kapitsa özünün bir sıra məşhur təcrübələri ilə aradan qaldırmışdır. O, göstərmişdir ki, istilik keçiricilik adı metodla ölçüldə və hesablandıqda onun əsl qiyməti alınmır, çünki ölçülən kəmiyyət sistemə verilən istilikdən və temperatur qradientindən asılıdır. Bu isə istilik keçiricilik haqqında olan təcrübələrlə bir yerə sığışmır. HeII-də müşahidə olunan böyük istilikötürmə adı konveksiya ilə də izah oluna bilməz, çünki belə böyük qiyməti izah etmək üçün maye selinin sürəti  $1000$  sm/san qəbul olunmalıdır. Digər tərəfdən, konveksiyada mayenin yerdəyişməsi istilikötürməni artırmalı idi. Lakin təcrübə göstərir ki, HeII kapilyarda axdıqda istilik köçürmə azalır. Təcrübələrin nəticələrinə əsaslanaraq Kapitsa belə bir hipotez irəli sürmüşdür

ki, HeII-də istilikköçürmə yalnız çox kiçik özlülüyə malik bu mayədə olan spesefik maye seli vasitəsi ilə həyata keçirilir. Kapitsanın gözəlliyinə və dəqiqliyinə görə təkrar olunmaz aşağıda təsvir edilən apardığı təcrübə onun verdiyi hipotezi təsdiq etdi. Bu təcrübənin sxemi şəkil 16.30-da göstərilmişdir. Qızdırıcını qoşduqda kolbada maye helium seli əmələ gəlir və bu sel kapliyardan keçib çıxışda qoyulan nazik lövhəni meyl etdirir və bu meyl qeyd olunur. Təcrübə zamanı kolbada maye azalmadığından Kapitsa hesab etmişdir ki, eyni zamanda heliumun kolbanın daxilinə yönəlmiş əks seli yaranır, lakin onu qeyd etmək mümkün olmur.



Şəkil 16.30. Kapitsanın təcrübəsinin sxemi

Kolbadan çıxan və kolbaya daxil olan mayələrin enerji hallarının müxtəlifliyini qəbul etsək istilik keçiriciliyinin təcrübədə müşahidə olunan böyük qiymətlərini izah etmək mümkün olar. Bu təcrübə ilə Kapitsa sübut etmişdir ki, istilik ayrıldığı zaman çox kiçik özlülüyə malik olan HeII-nin əks selinin yaranması anomal böyük istilik keçiriciliyinin müşahidə olunmasına gətirib çıxarmışdır. İstilik ayrılan zaman HeII-də bu cür əks sellərin yaranması termomexaniki effekt adlanır. Bu effektin əyani təzahürü fontan effektidir. Əgər qızdırıcıya yönəlmiş selin qarşısına süzgəc (filtr) qoyulsa, onda borunun (kapilyarın) süzgəcdən sonrakı hissəsində maye seli fontan kimi fəvvarə vurur. Bu isə böyük hidrodinamik təzyiqin olmasını göstərir. Bu effektin tərsi də müşahidə olunur (mexaniki-kolorimetrik effekt). Əgər maye helium çox nazik yarıqdan istilikdən izole edilmiş qaba daxil olursa qab soyuyur. Əgər qabdan xaricə çıxarsa qab qızır. Maraqlıdır ki, əgər daxilində HeII olan və səthləri bir-biri ilə təmasda olan iki qabda mayələrin səviyyələri müxtəlifdirsə izotermik şəraitdə bu iki səviyyələr aşağı səviyyədə yönəlmiş nazik maye təbəqəsi ( $10^{-6}$ sm) vasitəsi ilə eyniləşəcəkdir. Lakin istilik ayrıldığı zaman təbəqənin hərəkəti temperatur qradienti boyu yönələcək və qablardakı maye sütunlarının hündürlüklərindən asılı olmayacaq.

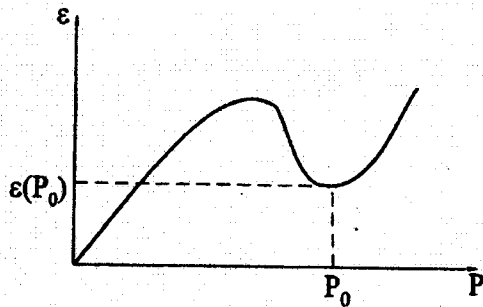
## § 16.14.2. HeII-nin enerji spektri

Deyildi ki kimi, HeII-nin anomal xassələri və heliumun mütləq sıfırda da maye halında qalması klassik fizika ilə izah oluna bilmir və bunlar sistemin kvant-mexaniki xassələri ilə bağlıdır. Doğrudan da, temperatur azaldıqda atomların istilik hərəkətinə uyğun de-Broyl dalğasının uzunluğu ( $\lambda = h/mv$ ,  $m$  - atomun kütləsi,  $v$  - sürəti,  $h$  - Plank sabitidir) artır və temperaturun təxminən 1-2 K qiymətlərində atomlararası məsafəyə bərabər olur. Ona görə də bu temperatur oblastında maye heliumun xassələri kvant hadisələri ilə əlaqəli olur. Maye helium təbiətdə yeganə kvant mayesidir. Digər mayələr onlarda kvant effektləri əmələ gəlməmişdən qabaq bərkiyirlər. Kvant mayesinin nəzəriyyəsinə ilk dəfə L.Landau vermişdir. Kvant mayesinin nəzəriyyəsi ilk növbədə onun enerji spektrinin, yəni onun kvant-mexaniki enerji səviyyələrinin tapılmasına gətirilir. Qeyd edək ki, burada enerji səviyyələri dedikdə ayrı-ayrı atomların enerji səviyyələri deyil, mayenin bütövlükdəki enerji halları nəzərdə tutulur. Ümumiyyətlə, real mayələrin enerji spektrinin tapılması çox mürəkkəbdir və demək olar ki, mümkün deyil, çünki o, mayenin bütün atomlarının bir-biri ilə konkret qarşılıqlı təsirləri ilə bağlıdır. Lakin çox kiçik temperaturlarda mayenin xassələri enerji spektrinin  $T=0$ , yəni normal haldan çox da uzaq olmayan hissəsi ilə müəyyənləşir. Spektrin bu hissəsi üçün Landau hesab etmişdir ki, mikroskopik cisimlərin zəif həyəcanlanmış halı kvant mexanikasında özlərini "kvazihissəciklər" kimi aparan ayrı-ayrı elementar həyəcanlanmalar toplusu kimi xarakterizə oluna bilər. Bu hissəciklər cismin həcmində hərəkət edirlər və müəyyən enerji və impulsa malikdirlər. Ümumi mülahizələrə və təcrübi faktlara əsaslanaraq Landau hesab etmişdir ki, kiçik impulslarda elementar həyəcanlanmaların enerjisi ( $\varepsilon$ ) impulsdan ( $p$ ) xətti asılıdır və bu həyəcanlanmalar adi səs dalğalarına uyğun gəlir.

$$\varepsilon = cp$$

Burada  $c$ -mayədə səs sürətidir. Beləliklə,  $\varepsilon(p)$  funksiyası öz başlanğıc hissəsində xəttidir və bütün elementar (kiçik) həyəcanlanmalar fonondurlar (səs dalğası kvantları). Məlumdur ki, səs dalğaları mayenin potensial (burulğansız) hərəkətdir. Deməli, kiçik temperaturlarda maye heliumun hərəkəti potensial hərəkətdir. İmpuls artdıqca  $\varepsilon(p)$  düz xətdən kənara çıxır, artaraq maksimuma çatır, sonra azalır və impulsun müəyyən qiymətində ( $p=p_0$ ) minimum qiymət alır (şəkil 16.31).

İstilik tarazlığı zamanı elementar həyəcanlanmalar əsasən minimumların ətrafında yəni enerjinin  $\varepsilon=0$  və  $\varepsilon(p_0)$  qiymətləri ətrafında paylanırlar.  $\varepsilon(p)$  funksiyasını  $p=p_0$  yaxınlığında  $p-p_0$ -a görə sıraya



Şəkil 16.31

ayırısaq

$$\varepsilon = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu} \quad (16.64)$$

olar. Burada  $\Delta = \varepsilon(p_0)$  və  $\mu$ -sabitlərdir. Bu növ elementar həyəcanlanmalar mayenin dayanımlı burulğanın hərəkətinə uyğun gəlir. Onlar rotonlar (böyük enerjili qısa dalğalı həyəcanlaşma kvantları) adlanırlar. Qeyd edək ki, sonralar neytronların HeII-də səpilməsi zamanı təcrübənin nəticələri enerji spektrinin Landaunun təklif etdiyi formasını tam təsdiq etdi. Enerji spektrinin göstərilən xassələrindən HeII-ni ifrat axıcı olması nəticə kimi meydana çıxdı.

Məlumdur ki, fonon qazı Boze statistikasına tabedir (və ya Boze statistikasına ilə xarakterizə olunur). Rotonlar da Boze statistikasına tabedirlər, lakin rotonlar  $kT$ -yə nəzərən böyük  $\varepsilon$  enerjisinə malik olduqlarına görə onlar üçün Bolsman statistikasından istifadə etmək olar. Fonon və rotonların sayı ( $T \sim T_\lambda$ ) çox olmadığından onlara iki ideal qazın qarışığı kimi baxmaq olar. Temperatur artdıqca ( $T_\lambda$ -ya yaxınlaşdıqca kvazihissəciklər fononlar və rotonlar) arasında qarşılıqlı təsir artır və bu hala ideal qaz modelini tətbiq etmək olmaz. Kvazihissəciklərin biri-birilə və qabın divarları ilə qarşılıqlı təsiri özlülüyün yaranmasına səbəb olur.

Enerji spektrini və statistikanı bilməklə HeII-nin bütün termodinamik funksiyalarını hesablamaq olar. Termodinamik kəmiyyətlərin fonon hissəsi bərk cisimlərin istilik tutumlarını Debay nəzəri olaraq hesablamış və entropiya və istilik tutumu üçün kubik qanun ( $S \sim T^3, C \sim T^3$ ) alınmışdır. Termodinamik kəmiyyətlərin roton hissəsini hesablamaq üçün Bolsman paylanması istifadə olunmuşdur və göstərilmişdir ki, bu kəmiyyətlərin temperaturdan

asıllığı eksponensial xarakter daşıyır ( $\sim e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ ). Alınan düsturlar parametrlərin  $\Delta = 8,6\text{K}$ ,  $\rho_0 = 1,9 \cdot 10^8 \text{sm}^{-1}$ ,  $\mu = 0,16 m_{He}$  qiymətlərində təcrübi nəticələrlə üst-üstə düşən nəticələr verir.

Landau nəzəriyyəsinə görə mütləq sıfırdan böyük temperaturlarda HeII-də eyni zamanda iki hərəkət - adi mayelərin hərəkətinə uyğun "normal" hərəkət və ifrat axıcı hərəkətlər mövcuddurlar. Hər bir hərəkətə uyğun effektiv kütlə vardır və bu kütlələrin cəmi mayenin tam kütləsinə bərabərdir. Landau HeII-nin normal hərəkətdə iştirak edən hissəsi üçün  $\rho_n$ -sıxlığını və ifrat axıcı hərəkətdə iştirak edən hissəsini xarakterizə edən  $\rho_s$  sıxlığını daxil etmişdir ki, bu sıxlıqlarında cəmi mayenin həqiqi sıxlığına bərabər olur. HeII-də normal komponentin sıxlığının mayenin sıxlığına nisbətinin temperaturdan asılılığı ilk dəfə Lidronikaşvili E.L. tərəfindən təcrübi olaraq tədqiq olunmuşdur və Landau nəzəriyyəsi ilə üst-üstə düşən nəticələr alınmışdır. Həm nəzəriyyə, həm də təcrübəyə görə, mütləq sıfırda kvant sistemi əsas halda, yəni həyəcanlan-

mamış halda olduğundan  $\frac{\rho_n}{\rho} = 0$  - olur. Temperatur artdıqca bu nisbət artır

və HeII-HeI faza keçidində vahidə bərabər olur (şəkil 16.32). Beləliklə, faza keçidi zamanı mayenin ifrat axıcı hissəsi yox olur. HeII-nin ifrat axıcı halı başqa

səbəbdən də onun selinin hərəkət sürəti müəyyən böhran halına çatdıqda da yox ola bilər. Bu zaman ( $v > v_g$ ) spontan olaraq rotonlar meydana gəlir. İfrataxıcı komponent isə rotonun impulsuna bərabər impulsunu itirir və tormozlanır (yox olur).

Mikroskopik nöqtəyi-nəzərdən ifrataxıcılığın əmələ gəlməsi  $T > T_\lambda$  olduqda Boze atomlarının (spini tam olan, məsələn  $^4\text{He}$  atomları) çox hissəsinin impulsunun sıfıra bərabər olduğu hala keçməsi ilə bağlıdır. Bu hadisə Boze-Eynşteyn kondensasiyası, bu hala keçən atomlar toplusu isə Boze-kondensat adlanır.

Sıxlığın normal komponenti fononlar və rotonlarla bağlıdır və fononlar üçün hesablamalar aşağıdakı ifadəni verir.

$$\rho_{n\phi} = \frac{4\varepsilon_\phi}{3c^2} \quad (16.65)$$

Burada  $\varepsilon_\phi$ -HeII- də fonon qazının vahid həcimdəki enerjisi, c-səsin sürətidir.

Rotonlar üçün isə

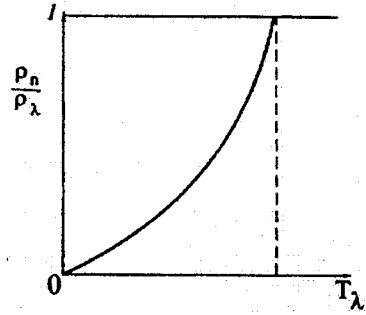
$$\rho_{nr} = \frac{\rho_o^2}{3kT} \cdot N_r \quad (16.66)$$

ifadəsi alınır. Burada  $N_r$ -mayenin vahid həcimdə rotonların sayıdır. Landau nəzəriyyəsi Kapitsanın aldığı təcrübi nəticələri çox gözəl izah edir.

Nəzəriyyəyə görə HeII nazik kapilyardan çıxdıqda mayenin ifrataxıcı hissəsi axır və bu zaman heç bir sürtünmə olmur ( $\eta \rightarrow 0$ ). Mayenin normal hissəsi isə kolbada qalır və çox kiçik sürətlə kapilyarın yarığından keçir. Mayeyə salınmış diskin fırlanma rəqsləri zamanı sıfırdan fərqli özlülüyün alınması da nəzəriyyə ilə izah oluna bilər. Doğrudan da, disk mayədə fırlanarkən o normal komponentlə sürtünmə nəticəsində dayanır. Beləliklə, maye kapilyardan axdıqda onun ifrataxıcı hissəsi, disk fırlanarkən isə normal komponenti müşahidə olunur. HeII-də istilik ayrılarkən mayenin ifrataxıcı hissəsi qızdırıcıya tərəf hərəkət edir, normal komponenti isə qızdırıcıdan uzaqlaşır. Normal komponent HeII-nin bütün istilik enerjisini daşıyır, lakin onunla üzbəüz gələn ifrataxıcı komponenti isə heç bir enerji daşımır.

Qeyd etmək lazımdır ki, Landau nəzəriyyəsi HeII-də müşahidə olunan bütün təcrübi faktları izah etməklə yanaşı HeII-də müşahidə olunmuş bir sıra hadisələri də əvvəlcədən xəbər verdi.

Müəyyən şərtlər daxilində spini yarımtam olan atomlar da (fermionlar) ifrataxıcı halı üzə bilirlər. Bu, o zaman baş verir ki, fermionlar arasında cazibə qüvvələri yaranır və spini vahidə bərabər cütlər yaranır (Kuper cütləri). Boze-kondensat əmələ gəlir ki, o da ifrataxıcılıq xassələri göstərir. Dediklərimizə misal olaraq ifrat keçiricilikdə əmələ gələn elektron cütlərini və spini  $S$  olan və tipik fermi mayesi sayılan  $^3\text{He}$  mayesinin atomlarının birləşərək cüt əmələ



Şəkil 16.32

gətirməsini göstərmək olar. Lakin,  ${}^3\text{He}$ -də kvazihissəcikləri bir-biri ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olduğundan ifrat axıcılıq çox kiçik temperaturlarda baş verir ( $\sim 2,6 \cdot 10^{-3}\text{K}$ ).

### § 16.14.3. HeII-də yayılan səs dalğaları

Landau nəzəriyyəsi HeII-nin xassələrinin tədqiqindən alınan nəticələri izah etməklə yanaşı, çox maraqlı bir hadisənin – HeII-də sönməyən temperatur dalğalarının yayılmasının mümkünlüyünü əvvəlcədən xəbər verdi.

İfrataxıcılığın mikroskopik mexanizmi haqqında olan təsəvvürlərdən istifadə edərək və L.D.Landau saxlanma qanunlarını əsaslanaraq HeII üçün tam hidrodinamika tənliklər sistemini qurmuşdur. Bu tənlikləri HeII-də səsin yayılmasına tətbiq edilməsi HeII-də sürətləri bir tərtib fərqlənən iki növ dalğaların yayılmasının mümkünlüyünə gətirib çıxardı. Birinci növ dalğa adi səs dalğasına ikinci növ dalğa isə istilik həyəcanlamaları qazının temperatur dalğalarına uyğun gəlir. Bu növ dalğa «ikinci» səs dalğalarının sürətləri üçün ( $u_1$  və  $u_2$ ) nəzəriyyədən aşağıdakı ifadələr alınmışdır:

$$u_1^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \quad (16.67)$$

$$u_2^2 = \frac{TS^2 \rho_S}{C \rho_n} \quad (16.68)$$

Burada  $S$ – entropiya,  $C$ – HeII-nin istilik tutumu,  $T$ - temperatur və  $P$ - təzyiqdır.

«İkinci» səsin həyəcanlandırılmasının ən əlverişli üsulunu E.M. Lifşic təklif etmişdir. O, hesab etmişdir ki, «ikinci» səsin ən optimal mənbə temperaturu periodik dəyişən səthin şüalanmasıdır. «İkinci» səsin bu cür şüalandırma metodu V.P.Peşkova HeII-də «ikinci» səsi təcrübə olaraq müşahidə etməyə və onun nəzəriyyə ilə üst-üstə düşən temperatur asılılığını müəyyənləşdirməyə imkan vermişdir.

Bir-birindən asılı olmayaraq yayılan adi və «ikinci» səs dalğaları maye HeII-nin kifayət qədər böyük həcmində baş verir. Lakin, mayenin yerləşdiyi qabın bərk divarlarına yaxın oblastda bu dalğaların yanaşı özlü dalğalarda yayılır ( $\lambda_n$ ). HeII olan həcmnin ölçüləri ( $d$ ),  $\lambda_n$  tərtibinə yaxınlaşdıqda səs proseslərinin xarakteri kəskin dəyişir. Bu onunla əlaqədardır ki,  $d < \lambda_n$  olduqda heliumun normal komponenti tormozlanır, onun rəqsləri sərbəstliyini itirirlər və divarların yaxınlığındakı şəraitdən güclü asılı olurlar. Məlum olmuşdur ki, normal komponent tam tormozlandıqda, yəni  $v_n = 0$  olduqda ( $v_n$  - normal komponentin sürətidir) ifrataxığı komponentinin rəqsləri ilə əlaqədar səs dalğaları yayılır. Bu cür dalğavari hərəkət «dördüncü» səs adlandırılmışdır. Onun sürəti ( $u_4$ )

$$u_4^2 = \frac{\rho_S}{\rho} u_1^2 + \frac{\rho_S}{\rho} u_2^2 \quad (16.69)$$



ifadəsi ilə təyin olunur. Burada  $u_1$  və  $u_2$ – «birinci» və «ikinci» səsin sürətləridir. «Dördüncü» səsin dalğasında həm təzyiq, həm də temperatur rəqs edirlər.

Lakin, bu dalğaya təzyiq ən çox pay verdiyindən onu sıxlığın və təzyiğin dəyişməsi ilə həyəcanlandırmaq daha əlverişlidir. Qeyd edək ki, ifrataxığı temperaturunda  $T_\lambda$ , yəni  $\lambda$  - nöqtədə ikinci və dördüncü səslərin sürətləri sıfır,  $T=0$  olduqda, yəni  $\rho_n = 0$  olduqda isə dördüncü səsi sürəti birinci (adi) səsin sürətinə bərabər olur. Doğrudan da (16.69)-yə görə  $T=0$  olduqda  $\rho_n = 0$ ,  $\rho_s = \rho$  olduğundan  $u_4 = u_1$  olur.

(16.69)-dən görüldüyü kimi dördüncü səsin sürətinin temperatur asılılığı çox vacib olan kəmiyyətin– normal komponentin sıxlığını tapmaq üçün istifadə oluna bilər.

HeII-nin nazik təbəqələrində təbəqənin qalınlığının və temperaturun rəqsləri baş verə bilər. Belə dalğavari proses müşahidə olunmuş və «üçüncü» səs əlandırılmışdır. Etkins üçüncü səsin sürəti üçün

$$u_3^2 = f \cdot d \left( 1 + \frac{TS}{L} \right) \quad (16.70)$$

ifadəsini almışdır. Burada  $f$ – Van-der-Vaals qüvvələrini xarakterizə edən parametrlər,  $d$ – təbəqənin qalınlığı,  $T$ - temperatur,  $S$ – entropiya,  $L$ - xüsusi buxarlanma istiliyidir.

İfrataxıcı  $\lambda$  nöqtəsindən uzanlarda  $\frac{TS}{L} \ll 1$  olduğundan, üçüncü səsin dalğasında əsas rol nazik təbəqənin qalınlığının rəqsi oynayır.

#### § 16.14.4. Maye He<sup>3</sup>-ün xassələri

İfrataxıcı maye He<sup>4</sup>-ün spesifik xüsusiyyətləri haqqındakı təsəvvürləri inkişaf etdirmək üçün hər hansı digər maddələrin onun heyratimiz xassələrinə təsirini öyrənmək çox böyük maraq kəsb edir. Eyni zamanda, ifrataxıcı xassəyə malik digər maddələrin də axtarılması az maraqlı deyildir. Lakin, məlumdur ki, maye heliumda heç bir maddə həll olmur və bundan əlavə maye helium temperaturlarında bütün maddələr donurlar. Ona görə söhbət yalnız heliumun izotoplarından gedə bilər.

He<sup>4</sup>-dən başqa heliumun daha üç izotopu məlumdur: He<sup>3</sup>, He<sup>5</sup> və He<sup>6</sup>. Bunlardan He<sup>5</sup> və He<sup>6</sup> radioaktivdirlər və çox kiçik parçalanma yarımpərioduna malikdir (10<sup>-20</sup> san He<sup>5</sup> üçün, 8 san He<sup>6</sup> üçün). Beləliklə, yalnız heliumun He<sup>3</sup> izotopunun He<sup>4</sup>-ə əlavə olunması HeII-nin xassələrinə digər maddələrin təsirini öyrənmək üçün imkan He<sup>3</sup> atomu He<sup>4</sup> atomundan fərqli olaraq spin momentinə malikdir və Fermi-Dirak statistikasına tabedir (He<sup>3</sup> atomunun nüvəsinin spin  $J = 1/2$ ).

L.D.Landau Fermi qazının nəzəriyyəsinə uyğun olaraq Fermi mayesinin nəzəriyyəsini vermişdir. Fermi tipli kvant mayələrinin enerji spektrindən Fermi qazının enerji spektrinə uyğun olaraq qurulur. Məlum olduğu kimi, Fermi

qazının əsas halı impulsarı 0-dan  $P_0$ -a qədər ( $0-P_0$ ) olan bütün hissəciklərin kvant hallarının dolmuş hallarına uyğundur. Qaz hər hansı yolla həyəcanlaşdırıldıqda hissəciklər doymuş enerji zonasından hər hansı  $P > P_0$  halına keçir.

Sözsüz ki, mayedə ayrıca götürülmüş hissəciklərin kvant halları ola bilməz. Lakin, mayenin enerji spektrini qurmaq üçün başlanğıc kimi belə hesab edilir ki, qazdan mayeyə keçmək üçün atomlar arasındakı qarşılıqlı təsiri qoşduqda enerji səviyyələrinin təsnifatı dəyişməsin. Bu halda qazın hissəcikləri rolunu elementar hissəciklər oynayır. Bu elementar hissəciklərin sayı qazın atomlarının sayına bərabər olur və onlar Fermi statistikasına tabe olurlar. Bu kvazihissəciklərin hər biri müəyyən impulsa ( $p$ ) malikdirlər və onlar impulslara görə  $n(p)$  paylanma funksiyasına malikdir.

Qeyd etmək vacibdir ki, bu halda tam enerji ayrı-ayrı kvazizərrəciklərin  $\varepsilon$  enerjilərinin cəminə bərabər deyildir (belə bərabərlik o zaman ola bilər ki, qaz halında olduğu kimi kvazi hissəciklər həqiqi qaz atomları ilə eyni olsun). Tam enerji, Fermi qazında olduğu kimi  $\int n \cdot \varepsilon d\varepsilon$  inteqralına bərabər olmayıb, ümumi şəkildə paylanma funksiyasının funksionalı olur. Paylanma funksiyasının sonsuz kiçik dəyişilmələrində  $E$  enerjisinin dəyişməsini  $\int n d\varepsilon = \frac{N}{V}$

$$\frac{\delta E}{V} = \int \varepsilon \delta n d\varepsilon \quad (16.71)$$

kimi yazmaq olar. Burada  $N - V$  həcmində olan hissəciklərin sayı,  $d\varepsilon$  - faza həcmidir.

$\varepsilon$  kəmiyyəti enerjinin paylanma funksiyasına görə variasiya törəməsidir. Bu kəmiyyət ( $\varepsilon$ ) sistemə impulsu  $p$  olan bir kvazihissəcik əlavə etdikdə onun enerjisinin dəyişməsinə uyğun gəlir.  $\varepsilon(p)$  funksiyasının forması sistemdəki bütün kvazihissəciklərin paylanması ilə müəyyən olunur. L.D.Landau göstərmişdir ki, tarazlıqda kvazihissəciklərin paylanması adi Fermi paylanması kimidir

$$n(p) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T}} \quad (16.72)$$

Burada enerji rolunu  $\varepsilon$  kəmiyyəti oynayır. Lakin, bu ifadənin (16.72) Fermi paylanmasının ifadəsi ilə formal analogiyasına baxmayaraq ondan kəskin fərqlənir. (16.72)-də  $\varepsilon$ -nin özü  $n$ -dən asılı funksiyadır. L.D.Landau göstərmişdir ki, mayenin kvazihissəciciyin paylanma funksiyası ilə təsvir olunan həyəcanlaşmış halları Fermi paylanmasından yalnız Fermi səthinin yaxınlığında kiçik bir oblastda fərqlənirlərsə, onda birinci yaxınlaşmada (16.72)-də  $\varepsilon$  funksionalını onun fermi paylanmasındakı qiyməti ilə əvəz etmək olar. Bu halda  $\varepsilon$  impulsun müəyyən olunmuş funksiyası olur və (16.72) paylanması adi fermi paylanmasına çevrilir. Beləliklə,  $\varepsilon(p)$  funksiyası yalnız Fermi sferasının səthinin yaxınlıqlarında fiziki məna kəsb edir.

Onu ( $p-p_0$ )-a görə sıraya ayırısaq

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon - \mu = v_0(p - p_0) \quad (16.73)$$

alarıq. Burada  $v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \Big|_{p=p_0}$  - kvazihissəciyin fermi səthindəki sürətidir. İdeal

fermi qazında (kvazihissəciklərlə həqiqi hissəciklər eyni götürüldüyü halda),  $\varepsilon = p^2/2m$ ,  $v_0 = p/m$  olur. Analoji olaraq fermi mayesi üçün

$$m^* = p_0/v_0 \quad (16.74)$$

kəmiyyətini daxil etmək olar. Burada  $m^*$  effektiv kütlədir. L.D.Landau fərz etmişdir ki, bu nəzəriyyə kifayət qədər kiçik temperaturlarda maye helium xassələrini izah edə bilər.

L.D.Landaunun nəzəriyyəsini inkişaf etdirərək Abrikosov və Xalatnikov göstərmişlər ki, aşağı temperaturlarda (cırlaşma temperaturundan aşağı temperaturlarda) maye He<sup>3</sup>-ün istilikkeçiriciliyi  $T$ , özlüyü  $T^2$  istilik tutumu  $T$  ilə mütənasib olmalıdırlar, nüvə maqnit qavrayıcılığı və adi səs sürəti (I səs) isə temperaturdan asılı olmamalıdırlar.

Landau səs dalğalarına analoji olan, lakin yalnız kvazihissəciklərin toqquşmadığı halda həyəcanlanan və «sıfırıncı» səs adlanan xüsusi kollektiv hərəkət formasının mövcud olduğunu əvvəlcədən söyləmişdi. Bu hərəkət («sıfırıncı səs») Fermi səthinin ossilyasiyasına uyğun gəlir. Sıfırıncı səs dalğalarını müşahidə etmək çox çətindir. Bu onunla əlaqədardır ki, onlar çox kiçik məsafələrdə sönürlər. Sıfırıncı səs sürətinin iki toqquşma arasındakı zamanı hasilinə bərabər olan məsafədə sıfırıncı səs intensivliyi  $\ell$  dəfə azalır (sönür).

Bu məsafə kvazihissəciyin sərbəst yolunun orta uzunluğu tərtibindədir. Aşağı temperaturlarda kvazihissəciyin sərbəst yolunun orta uzunluğu kifayət qədər böyük olduğundan sıfırıncı səs xarakteristikalarını öyrənmək mümkün olduğunu görmək olar. Sıfırıncı səs müşahidə etmək üçün eyni zamanda  $\omega\delta \ll 1$  şərti (burada  $\omega$  - səs bucaq sürəti,  $\delta$  - toqquşmalar arasındakı zaman müddətidir) ödənilməlidir. L.D.Landaunun nəzəriyyəsindən bir qədər sonra bir sıra işlərdə belə bir fikir irəli sürülmüşdür ki, kifayət qədər aşağı temperaturda maye He<sup>3</sup>-də faza keçidi baş verir. Hesab olunurdu ki, aşağı temperaturdakı fazada BKŞ nəzəriyyəsində ifratkeçiriciliyi izah etmək üçün irəli sürülmüş fikirlərə analoji olaraq hissəciklərin korrelyasiya olunmuş hərəkətləri mövcuddur. Maye He<sup>3</sup> halı üçün ifrataşağı temperaturlarda kvazihissəciklər Van-der-Vaals qüvvələri ilə bir-birini cəzb edirlər. Bunun nəticəsində yeni faza bu hallarda kvazihissəciklərin cütlər əmələ gətirməsi hesabına əmələ gəlir. Bu fazanın bir çox xassələri tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, faza keçidi mayenin xassələrinə ciddi təsir göstərir. Məsələn, müşahidə olunmuşdur ki, faza keçidi temperaturunun istilik tutumu sıqrayışla dəyişir, nüvə maqnit qavrayıcılığı bu temperaturun azalır. Maye He<sup>3</sup>-un  $T=0,8 \cdot 10^{-2} K$ -ə qədər istilik tutumu ölçülmüş və müəyyən olunmuşdur ki,  $T < 3 \cdot 10^{-2} K$  temperatur oblastında istilik tutumu temperaturun xətti funksiyasıdır. Bu temperatur oblastında ( $3 \cdot 10^{-2} \div 0,8 \cdot 10^{-2} K$ ) temperatur oblastında  $x \sim T^{-2}$  qanununa tabedir. Beləliklə, maye He<sup>3</sup>-un xassələrinin tədqiqi göstərir ki, maye He<sup>3</sup>  $T < 5 \cdot 10^{-2} K$  temperaturlarda özünü Fermi mayesi kimi aparır.

### § 16.14.5. He<sup>3</sup> – He<sup>4</sup> məhlullarının xassələri

Az miqdarda He<sup>3</sup>-u HeII-yə əlavə etdikdə onun demək olar ki, bütün xassələri dəyişir. He<sup>3</sup> və He<sup>4</sup> müxtəlif statistikalara tabe olduqlarından (uyğun olaraq Boze və Fermi statistikalarına) He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının tədqiqi atomların statistikasının kvant mayelərinin xassələrinə təsiri baxımından çox maraqlıdır.

Digər tərəfdən He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlulları iki izotopun qarışığının öyrənilməsi baxımından da maraqlıdır. Təməz He<sup>4</sup>-də tətbiq olduğu kimi He<sup>3</sup> – He<sup>4</sup> maye məhlullarına «kimaye modeli» baxımından yanaşma təcrübədə çox gözəl təsdiq olundu.

Kvant mayeləri olan təməz maye He<sup>4</sup> və He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> maye məhlullarının öyrənilməsində əsas problem enerji spektrinin tədqiqidir. Çox az miqdarda qarşığı olan HeII üçün (qarşığın hissəcikləri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan hal üçün) enerji spektrinə L.D.Landau və P.Pomerançuk baxmışlar. Mayədə kənar atomun olması mayenin spektrində bu atomun hərəkətinə uyğun hissəsinin meydana gəlməsinə səbəb olur. Bu hərəkətə müəyyən yekun saxlanılan impuls ( $P$ ) aid edilə bilər. Beləliklə, enerjisi impulsun müəyyən funksiyası olan və sayı aşqarın atomlarının sayına bərabər yeni növ «elementar həyəcanlanmalar» meydana gəlir. Tarazlıq halında bu həyəcanlanmalar ən aşağı (az enerjili) enerji səviyyələrini tutacaqlar və onların sayı az olduğundan enerjinin minimumuna ( $P=P_0$ ) yaxın oblastda  $E(P)$  funksiyasını ( $P-P_0$ )-yə görə sıraya ayırmaq olar:

$$E(P) = E(P_0) + \frac{(P - P_0)^2}{2\mu} \quad (16.75)$$

Burada  $\mu$  - aşqarın məhlulda effektiv kütləsidir. Ümumi halda enerji spektri iki çür olur: ya enerjinin minimumuma  $P=0$  halı, ya da  $P \neq 0$  halı uyğun gəlir. Aşqarın atomuna uyğun gələn həyəcanlanmaları, He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> sistemində ayrıca götürülməq He<sup>3</sup> atomları ilə eyniləşdirmək olmaz. HeII-də rotonlar və fononlar daxil edildiyi kimi məhlulda elementar həyəcanlanmaların daxil edilməsi sadəcə olaraq He<sup>3</sup> ilə He<sup>4</sup>-ün qarşılıqlı təsirləri ilə bağlı «kollektiv» hərəkətləri (həm He<sup>3</sup>, həm də He<sup>4</sup> iştirak edən) təsvir etmək üçün istifadə olunan bir üsuldur (metoddur). Məhz effektiv kütlə bu qarşılıqlı təsirləri ifadə edir. Sonralar göstərilmişdir ki, kənar atomlar HeII-nin ifratəxici hissəsinə (halına) təsir etmir. Enerjinin və impulsun saxlanması qanununa görə atomun sürəti müəyyən kritik qiymətdən kiçik olan hallarda fononlar və rotonlar həyəcanlandırılma bilmirlər, yəni kənar atomun enerjisi mayenin ifratəxici hissəsinə verilə bilmir. He<sup>3</sup> üçün bu kritik sürət səs sürəti tərtibindədir.

Fononların və rotonların toqquşması nəticəsində He<sup>3</sup>-ün atomları HeII-nin normal hissəsi ilə birlikdə hərəkət edirlər və ifratəxici hərəkətdə iştirak etmirlər. Bu nəticə İ.M.Lifşitsin He<sup>3</sup>-u HeII-yə əlavə etdikdə yalnız normal mayenin entropiyasını artırır ideyası ilə üst-üstə düşür.

Deyilənlərdən belə nəticə çıxır ki, hər hansı bir qabdan heliumun ifratəxici çıxması zamanı He<sup>3</sup> - əvvəlki qabda qalmalıdır. Məhz, bu çür nəticə Dount öz əməkdaşları tərəfindən təcrübə olaraq göstərilmişdir. B.N.Eelson və

B.K.Lazarev He<sup>3</sup>-u ifratıxıcı hərəkdə iştirak etməməsi xassəsindən helium izotoplarının ayrılmasının aşağı temperatur metodunu işləyib hazırlamışlar.

Beləliklə, helium izotoplarının (He<sup>3</sup>, He<sup>4</sup>) məhlulunun normal komponentinin sıxlığı ( $\rho_n$ ) təmiz He<sup>4</sup>-dəki istilik həyəcanlanmaları (rotonlar və fononlar) ilə əlaqədar  $\rho_{n_0}$  sıxlığı ilə kənar atomlarla (He<sup>3</sup>-lə) əlaqədar yaranmış əlavə  $\rho_n$  sıxlığının cəminə bərabər olacaqdır.

$$\rho_n = \rho_{n_0} + \rho_n \quad (16.76)$$

Heliumun yüngül, ifratıxıcı olmayan He<sup>3</sup> izotopunun HeII-nin xassələrinə təsiri N.Y.Pomerançuk tərəfindən geniş tədqiq edilmişdir.

He<sup>3</sup>-ün He<sup>4</sup>-də zəif məhlullarını ideal qəbul etsək bu qazda kvant-qırılma hadisələr başlanana qədər olan temperaturlarda, yeni əlavə olunmuş qazın atomlarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmasının temperaturlarla klassik statistika vasitəsilə təsvir etmək olar.

Pomerançuk göstərmişdir ki, həm  $P_0=0$ , həm də  $P_0 \neq 0$  halları üçün konsentrasiyanın  $C < 1\%$  və temperaturun  $T < 0,2K$  qiymətlərində He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarını klassik statistikanın köməyi ilə təsvir etmək olar.

Məhluldan enerji spektrinin və statistik fizikanın köməyi ilə məhlulun termodinamik xassələrini həll olan maddənin (əlavənin, He<sup>3</sup>-ün) təsirini müəyyən etmək olar. Xüsusi halda, He<sup>3</sup>-ün HeII-nin normal komponentinə verdiyi pay, iki növ mümkün olan spektrə uyğun aşağıdakı ifadələrə:

a)  $P_0=0$  olduqda

$$\rho_n = \frac{\rho}{m} \mu \cdot X \quad (16.77)$$

ifadəsinə;

b)  $P_0 \neq 0$  olduqda isə

$$\rho_n = \frac{\rho}{m} \frac{P_0^2}{3kT} \cdot X \quad (16.78)$$

ifadəsinə gətirib çıxarır. Burada  $\rho$  və  $m$  - He<sup>4</sup>-ün uyğun olaraq sıxlığı və kütləsi,  $X$  - molyar konsentrasiya,  $k$  - Bolsman sabitidir.

1 qr heliumun entropiyasının  $P_0=0$  halı üçün

$$S = S_0 + \frac{k \cdot X}{m} \left\{ \ln \left[ \left( \frac{A \cdot k \cdot T}{2\pi^2} \right)^{3/2} \nu_0 \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (16.79)$$

ifadəsi,  $P_0 \neq 0$  halı üçün isə

$$S = S_0 + \frac{k \cdot X}{m} \left\{ \ln \left[ \sqrt{\frac{\mu k T}{2\pi^3}} \left( \frac{2S+1}{X} \right) \cdot \theta_0 \frac{P_0^2}{\pi^3} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (16.80)$$

ifadəsi alınmışdır.

Burada  $S_0$  - təmiz heliumun entropiyası,  $\nu_0$  - bir helium atomunun həcmi,  $S$  - He<sup>3</sup>-ün spinidir.

Uyğun olaraq istilik tutumu  $P_0=0$  halı üçün

$$C = C_0 + \frac{3}{2} \left( \frac{kX}{m} \right) \quad (16.81)$$

$P_0 \neq 0$  halı üçün isə

$$C = C_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{kX}{m} \right) \quad (16.82)$$

ifadələri alınmışdır. Burada  $C_0$  – təmiz HeII-nin istilik tutumudur. (16.78 - 16.82) ifadələrindən görünür ki, He<sup>3</sup>-ün məhlulun istilik tutumuna göstərdiyi təsir, onun məhlulun entropiyasına və normal komponentin (ifrataxıcı olmayan komponentin) sıxlığına göstərdiyi təsirə nisbətən zəifdir.

Baxılan nəzəriyyədən He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarında səs dalğalarının yayılma sürətləri üçün birinci və ikinci səs sürətlərinə uyğun olaraq

$$u_1^2 = \frac{\partial P}{\partial \rho} \quad (16.83)$$

$$u_2^2 = \left( \frac{T \rho_s}{c \rho_n} \right) \left[ \left( S_0 + \frac{kX}{m} \right)^2 + \frac{kXC}{m} \right] \quad (16.84)$$

ifadələri alınmışdır. Burada  $C$  – məhlulun istilik tutumu,  $\rho_s$  və  $\rho_n$  - uyğun olaraq ifrataxıcı və normal komponentlərin sıxlıqlarıdır. Qeyd edək ki, He<sup>3</sup>-ün təsiri konsentrasiya olan həddlə yanaşı  $\rho_n$  və  $C$ -nin ifadələrində də özünü göstərir. İkinci səs sürətinin spektrin növündən asılılığı isə məhz bu hədlərdə özünü göstərir.

Təmiz HeII-də və duru məhlullarda ikinci səs sürətinin temperatur asılılıqlarının müqayisəsi göstərir ki, temperatur  $\lambda$ -nöqtədən aşağı düşdükdə məhlulda səs sürəti  $u_2$ , əvvəlcə təmiz heliumda olduğundan böyük olur. Lakin, temperaturun sonrakı aşağı qiymətlərində  $\rho_n$ -nin təsiri ilə  $(u_2)_{\text{məh}} > (u_2)_{\text{He}^4}$  olur və  $\rho_n \gg \rho_n$  şərti ödəndikdən sonra  $u_2$  temperaturdan kəskin olaraq azalır.

Alınan nəticələr göstərir ki, He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının termodinamik xassələri və 2-ci səs sürəti He<sup>4</sup>-ün enerji spektrindən asılıdır. Ona görə də göstərilən kəmiyyətlərin təcrübi qiymətlərinin tapılması He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlulunun enerji spektrini tapmağa imkan verir (spektrin müəyyən olunmasının birbaşa yolu  $\rho_n(T)$  asılılığının tədqiqidir).

Doğrudan da, görüldüyü kimi  $P_0=0$  olduqda He<sup>3</sup>-ün normal komponentin sıxlığına verdiyi pay, çox aşağı temperaturla qədər temperaturdan asılı olmayıb, konsentrasiya ilə mütənəsb olur.  $P_0 \neq 0$  olduqda isə temperatur azaldıqda  $\rho_n$  artır. Bu artma He<sup>3</sup>-ün atomları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirlərinin rolu hiss olunana qədər davam edir və  $\rho_n$ -nin maksimal (limit) qiyməti konsentrasiyadan asılı olmayaraq tam sıxlığın ( $\rho$ ) qiymətinə bərabər olur.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi məhlulların (He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup>) normal komponentinin və I, II və III səs dalğalarının temperaturdan və konsentrasiyadan asılılıq-

larını təcürbi olaraq öyrənməklə məhlulun enerji spektrinin xarakterini müəyyən etmək olar. Məhlulun adları sadalanan parametrləri geniş temperatur və konsentrasiya oblastında çoxlu sayda alimlər tərəfindən müxtəlif metodlarla tədqiq edilmişdir.

Alınan nəticələr müəllif tərəfindən spektrin Boze və Fermi qanadlarını qiymətləndirmək üçün istifadə edilmişdir (enerji yarığının temperaturdan asılı olmayan temperatur oblastında). Müəlliflərin əksəriyyəti hesab etmişdir ki, məhlulların spektrinin Boze qanadlarının xarakteri təmiz He<sup>4</sup>-də olduğu kimi konsentrasiyadan asılı parametrlərlə xarakterizə olunur. Məhlulda He<sup>3</sup> atom-

ları  $\varepsilon = \varepsilon + \frac{p^2}{2m_3^*}$  dispersiya qanunu ilə xarakterizə olunan kvazihissəciklərindən

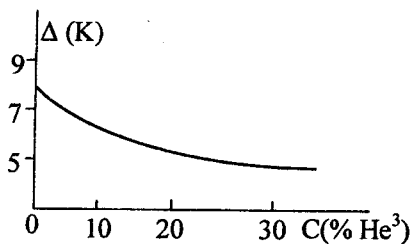
təşkil olunmuş ideal qaz kimi qəbul olunur və onların  $\rho_n$ -ə verdikləri pay

$\rho_n = \rho \cdot c \frac{m_3^*}{m_3}$  -ə bərabər olur. Fononların  $\rho_n$ -ə verdiyi payı nəzərə olması  $\rho_n$

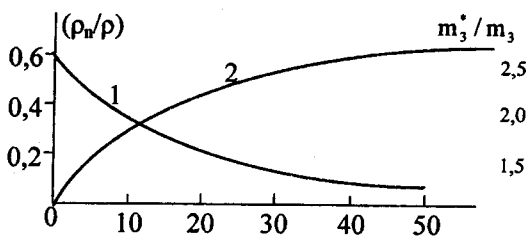
üçün

$$\rho_n = \rho_n + \frac{b}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (16.85)$$

ifadəsini yazmaq olar. Burada  $\Delta$  - Landau nəzəriyyəsində daxil edilmiş enerji yarığı, yəni qadağan olunmuş zonanın enidir.  $\Delta$ ,  $\rho_n$  və  $m_3^*$  kəmiyyətlərinin təcürbədən alınan nəticələr əsasında təyin edilmiş qiymətlərinin He<sup>3</sup>-ün konsentrasiyasından asılılıqları (16.33) və (16.34)-ci şəkillərdə göstərilmişdir.



Şəkil 16.33



Şəkil 16.34

Şəkildən 16.34-dən görüldüyü kimi, bu kəmiyyətlər konsentrasiyadan xətti asılı deyildir. Bu işə seçilmiş model üçün effektiv kütlənin ( $m_3^*$ ) konsentrasiyadan asılı olduğunu göstərir.  $\Delta$  - kəmiyyətinin konsentarsiyadan asılılığı, keyfiyyətə nəzəri hesablamalardan alınan nəticələrlə üst-üstə düşür.

## § 16.14.6. He<sup>3</sup>- He<sup>4</sup> maye məhlullarının hal diaqramı

### a) He<sup>3</sup>- He<sup>4</sup> maye məhlullarında fazalara ayırma.

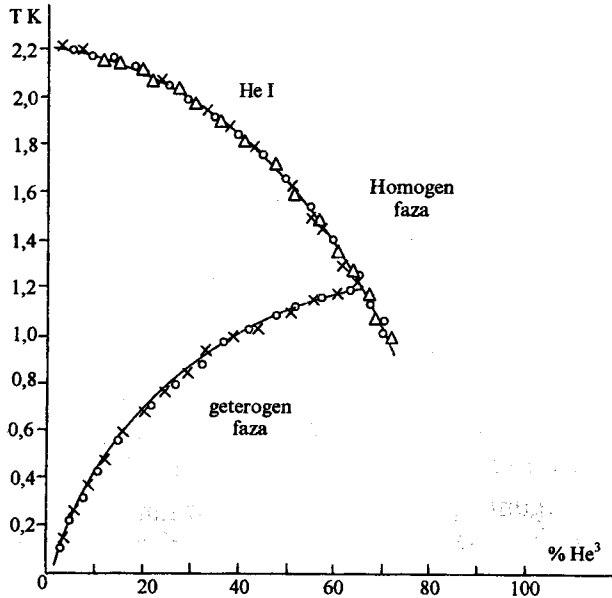
He<sup>3</sup> - He<sup>4</sup> maye məhlullarının maqnit xassələrini nüvə maqnit rezonansı (NMR) metodu vasitəsilə tədqiq edərək Yolters və Ferbaik göstərmişdir ki, temperaturun  $T < 0,8 K$  qiymətlərində məhlul komponentlərinin miqdarı müxtəlif olan iki fazaya ayrılır (qeyd edək ki, heliumun yüngül izotopu He<sup>3</sup>-ün maqnit momentinə malikdir,  $J=1/2$ , ağır izotop He<sup>4</sup> isə, maqnit momentinə malik deyil).

Sonralar məhlulun fazaları ayrılmasını Peşkov və Zinovyeva vizual müşahidə etmişlər. Fazalara ayrılma əyrisinin maksimumunu He<sup>3</sup>-ün konsentrasiyasının  $X=64\%$  qiymətinə, temperaturun isə  $T=0,88 K$  qiymətinə uyğun gəlir (şəkil 16.35).

Fazalara ayrılma əyrisi bir çox tədqiqatçılar tərəfindən müxtəlif metodlarla öyrənilmiş və alınan nəticələrin hamısı praktiki olaraq üst-üstə düşmüşlər. Sonralar müəyyən olunmuşdur ki, He<sup>3</sup> izotopu He<sup>4</sup>-də həttə mütləq sızırda da ( $T=0K$ ) məhdud həll olunur və həllolma qabiliyyəti 6,37%-ə bərabər olur.

### b) Maye He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarında $\lambda$ -keçid.

He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarında həllolma maddənin (He<sup>3</sup>) atomlarının ifrataxıcılıqda iştirak etməməsinə baxmayaraq məhlulda ifrataxıcılıq hadisəsi saxlanılır. Təbiidir ki, həllolanın (He<sup>3</sup>) atomları HeII-nin normal hissəsinə daxil olaraq onun miqdarını artırdığından məhlul üçün HeI-HeII faza keçidi He<sup>4</sup>-ə nisbətən ( $\sim 2,18K$ ) daha aşağı temperaturalarda baş verəcəkdir.



Şəkil 16.35



Faza keçidi temperaturunun ( $T_\lambda$ ) He<sup>3</sup>-ün konsentrasiyası artıqda azalması ilk dəfə Abraham və əməkdaşları tərəfindən müşahidə edilmişdir. Müxtəlif müəlliflər He<sup>3</sup>-ün konsentrasiyası 67% olana qədər məhlulda ifrataxıcılığın olduğunu göstərmişlər və  $T_\lambda - X_{He^3}$  asılılığını qurmuşlar. Alınan nəticələr şəkil 16.35-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi,  $T_\lambda - X_{He^3}$  asılılığı konsentrasiyanın 4,3% He<sup>3</sup> qiymətinə qədər xəttidir və fazalara ayrılma temperaturuna qədər müxtəlif müəlliflərin aldığıqları nəticələr üst-üstə düşmüşdür. Qeyd etmək lazımdır ki, II növ faza keçidi əyrisi ilə ( $\lambda$ -keçid) I növ faza keçidi əyrisinin (fazalara ayrılma əyrisi) görüldüyü temperaturda müxtəlif müəlliflərin aldığı nəticələr bir qədər fərqlənmişlər (təcrübi xəttə böyük qiymətlər aldığı üçün). Bu iki əyrinin kəsilmə nöqtəsinin ətrafı çox böyük əhəmiyyət kəsb edir. Doğrudan da, HeI oblastını HeII oblastından ayıran  $\lambda$ -xəttinin fazalara ayrılma xətti ilə hansı nöqtədə görüşməsindən asılı olaraq aşağı və yuxarı maye fazalarının hər birinin nə dərəcədə ifrataxıcı olması problemi meydana çıxır. Əgər  $\lambda$ -xətti fazalara ayrılma əyrisini maksimuma uyğun konsentrasiyadan böyük konsentrasiyalarda kəsərsə, onun aşağı fazası həmişə ifrataxıcı xassəsinə malik olacaqdır və konsentrasiyanın müəyyən oblastında yuxarı faza da ifrataxıcı xassəsinə malik olacaqdır. Bu xəttlər maksimuma uyğun temperatur və konsentrasiyada kəsişərlərsə, onda yuxarı faza normal, aşağı faza isə ifrataxıcı halda olacaqdır. Lakin göstərilmişdir ki, bu iki əyri maksimumda görüşür. Sonralar göstərilmişdir ki,  $\lambda$ -xətt fazalara ayrılma əyrisi ilə maksimumda görüşür və maksimumu iti bucaq altında yaxınlaşır.

### c) He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının maye – buxar diaqramı.

Heliumun yüngül izotopu (He<sup>3</sup>) kifayət miqdarda alındıqdan sonra He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarında He<sup>3</sup>-un maye və onun buxarında paylanması intensiv öyrənilməyə başlandı və bu da maye-buxar hal diaqramının qurulması imkan verdi. Bu cür diaqramın öyrənilməsi bir tərəfdən məhlulun bütün termodinamik parametrlərinin hesablanılmasına imkan verdi, digər tərəfdən isə He<sup>3</sup>-ün maye və buxarda paylanmasının öyrənilməsi bu izotopların ayrılması texnikası üçün çox əhəmiyyətlidir.

He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının maye-buxar hal diaqramı bir çox müəlliflər tərəfindən, o cümlədən N.A.Ferbank və əməkdaşları, Sommers, B.N.Eelson və əməkdaşları tərəfindən çox geniş və dərin tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, iki izotopun hal diaqramı, bir çox adı mayelərin hal diaqramları kimi «siqar» şəklindədir. Hal diaqramının qurulması He<sup>3</sup>-un maye ilə buxar arasında paylanma əmsalının ( $C_{bux}/C_{maye}$ ) (buxarda və mayədə He<sup>3</sup> atomlarının sayının He<sup>4</sup> atomlarının sayına nisbətən)

$$\frac{C_{bux}}{C_{maye}} = \frac{(N_3/N_4)_{bux}}{(N_3/N_4)_{maye}} \quad (16.86)$$

təyin olunmasına imkan verdi. Paylanma əmsalının təcrübədən alınan qiymətləri ideala qaza uyğun

$$\frac{C_{bux}}{C_{maye}} = \frac{P_3^0}{P_4^0} \quad (16.87)$$

qiymətlərindən böyük olmuşdur. Burada  $P_3^0$  və  $P_4^0$  - təmiz He<sup>3</sup>-un və təmiz He<sup>4</sup>-un məhlulun temperaturuna bərabər temperaturda təzyiqləridir.

Alınan nəticələr göstərmişdir ki, He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlulları üçün He<sup>3</sup>-un konsentrasiyasının 4% qiymətinə qədər ideal məhlullar üçün düzgün olan Payl və Henri qanunları ödənilir.

Məhlulun buxarının təzyiqinin konsepsiyadan asılılığını bilərək Sommers məhlulun həllolma istiliyini hesablamışdır. Məlum olmuşdur ki, He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlulun həllolma istiliyi onun additivliyini qəbul etməklə hesablanan qiymətindən kiçikdir. Bu fakt, He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının müsbət həllolma istiliyinə malik olduğunu göstərir.

Məhlulun buxarının təzyiqinin təcrübədən alınan qiymətlərindən istifadə edərək Roberts, Sidoryak, Eselson və Bereznyak tərəfindən komponentlərin kimyəvi potensiallarının izafi qiymətlərini hesablamışlar.

#### ç) He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının istilik tutumu.

He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının istilik tutumları Tokopis və başqaları tərəfindən tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, He<sup>3</sup>-un məhluldakı konsepsiyasının 73%-dan kiçik qiymətlərində məhlulları ifratxıcılıq hadisəsi müşahidə olunmuşdur. Bu istilik tutumunun məhlulda baş verən II növ faza keçidinə uyğun temperaturun müşahidə olunan sıcrayışında özünü biruzə verir.

Edwards və başqaları He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> duru məhlullarının istilik tutumunu aşağı temperaturalarda ölçməklə göstərmişlər ki, He<sup>3</sup>-un He<sup>4</sup>-də həllolması hətta T=0 K-də də məhduddur.

#### d) He<sup>4</sup>-un ərimə əyrisi.

Əvvəllər qeyd etdiyimiz kimi helium döymüş buxarının təzyiqi altında mütləq sifra qədər maye halında qalaraq dönmür. Simon və Landau bu faktı heliumun sıfırıncı rəqslərinin enerjisinin böyük qiymət alması ilə izah etmişlər.

Simon müəyyən etmişdir ki, heliumun (He<sup>4</sup>) sıfırıncı rəqslərinin enerjisi 64 kal/mol qiymətini alır.

Helium atomlarının sıfırıncı rəqslərinin enerjisinin belə böyük qiymət alması bu rəqslərin amplitudunun atomlararası orta məsafədən böyük qiymətlərinə uyğun gəlir və bu da heliumun (He<sup>4</sup>) döymüş buxarının təsiri altında bərkiməsinin mümkün olmadığını göstərir. Bu isə öz növbəsində maye heliumun (He<sup>4</sup>) xassələrinin ifrat aşağı temperaturalarda kvant xarakteri daşdığını göstərir.

İlk dəfə böyük təzyiqlər altında bərk helium (He<sup>4</sup>) Keezom tərəfindən alınmışdır. Böyük təzyiqlərdə həcmi kiçilməsi nəticəsində sıfırıncı rəqslərin amplitudu ilə atomlararası məsafələrin nisbətləri dəyişir və təzyiqin müəyyən qiymətindən sonra  $A_0/b \leq 1$  olur və heliumun (He<sup>4</sup>) kristallaşması mümkün olur ( $A_0$  - sıfırıncı rəqslərin amplitudu,  $b$  - atomlararası orta məsafədir).

Pomerançuk sıfırıncı rəqslərin amplitudunu ( $\sim \sqrt{\hbar/m\omega}$ ) atomlararası məsafə ilə müqayisə etmişdir. Burada  $\omega$  - iki atomun qarşılıqlı təsir potensial enerjisi ( $U$ ) ilə əlaqədar hər hansı orta tezlikdir.

$$m\omega^2 = \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=b} \quad (16.88)$$

Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir enerjisini  $U \sim \alpha r^n$  qəbul etsək ( $n \sim 6 \div 8$ ), onda axtarılan nisbət

$$\sqrt{\hbar/m\omega} \frac{1}{b} \sim \left( \frac{\hbar}{m\sqrt{\alpha}} \right)^{1/2} \cdot b^{\frac{n-2}{4}} \quad (16.89)$$

kimi yazıla bilər.  $n \gg 2$  olduğundan bu nisbət (16.89)  $b \rightarrow 0$  olduqda sıfıra yaxınlaşır, yəni təzyiqlə artıqda  $b$  azalır və təzyiqlə müəyyən qiymətindən sonra (16.89) nisbəti vahiddən kiçik olur və maye helium kristallaşır.

Heliumun ərimə əyrisini ilk dəfə Keezom tədqiq etmişdir və göstərmişdir ki,  $T < 2,5K$  temperatur oblastında ərimə əyrisi ( $P-T$ )

$$T - 1 = \ln(P - 24, 0) \text{ atm} \quad (16.90)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. (16.90)-dən görüldüyü kimi əyrini  $T=0K$ -nə ekstrapolyasiya etsək təzyiqlə üçün  $P=24$  atm qiymətini alarıq.

$He^4$ -un ərimə əyrisi buxar təzyiqlə əyrisi ilə hər bir yerdə kəsişmir. Bu o deməkdir ki, maye-buxar tarazlıqlı əyrisində kritik temperaturdan aşağı temperaturlarda bərk helium ( $He^4$ ) və qaz halında olan helium heç bir vaxt tarazlıqda ola bilməz (digər cisimlərdən fərqli olaraq), yəni digər cisimlər fərqli olaraq  $He^4$ -un üçlük nöqtəsi yoxdur. Simon 1-4K temperatur oblastında heliumun ( $He^4$ ) ərimə əyrisini ölçmüş və göstərmişdir ki,  $T$  asılılığı

$$P = 0,053T^4 + 25 \text{ atm} \quad (16.91)$$

tənliyi ilə təsvir olunur.

Eselson və Lazarev  $He^4$ -un ərimə əyrisini 1,5-4,2K temperatur oblastında tədqiq etmişlər və göstərmişlər ki,  $T > T_\lambda$  oblastında maye özünü adi mayələr kimi aparır və

$$\frac{P_{ar}}{16,45} = \left( \frac{T_{ar}}{0,99} \right)^{1,5544} - 1 \quad (16.92)$$

tənliyi ilə ifadə olunur, bu tənliyi otaq temperaturlarına qədər ekstrapolyasiya etsək təzyiqlə üçün  $P=100000$  atm qiymətini alarıq.

Tributsin göstərmişdir ki,  $P \sim 3 \cdot 10^7 \text{ atm}$  təzyiqlə altında sıxılmış  $He^4$  metallik xassəyə malik olur. Belə böyük təzyiqlərdə  $He^4$ -un elektron təbəqələri dağılır və bərk helium maye hala keçir.

### e) He<sup>3</sup>-un ərimə əyrisi

Yüngül izotopun maye halından bərk halına keçməsində He<sup>4</sup>-də olduğu kimi böyük təzyiqlər altında baş verəcəyini gözləmək təbii olardı.

Lakin, Pomerançuk nəzəri olaraq göstərmişdir ki, bu keçiddə He<sup>4</sup>-ə məxsus olmayan müəyyən spesifik xüsusiyyətlər müşahidə olunmalıdır. Bu onunla əlaqədardır ki, He<sup>3</sup>, He<sup>4</sup>-dən fərqli olaraq nüvə spininə malikdir və ona görə də He<sup>3</sup> atomlarının qarşılıqlı təsiri (o cümlədən He<sup>3</sup>-un bərkiməsi) nüvə spinlərinin qarşılıqlı oriyentasiyasından asılı olmalıdır.

Pomerançuk göstərmişdir ki, He<sup>3</sup> atomları arasındakı mübadilə effektləri  $T < 1 K$  temperatur oblastında qonşu nüvə spinlərinin antiparalel oriyentasiyasını göstərir və bu zaman maye He<sup>3</sup>-un entropiyası bərk He<sup>3</sup>-un entropiyasından kiçik olur. Bu onu göstərir ki, bərk He<sup>3</sup> əridikdə (izotermik faza keçidi) istilik ayrılacaqdır və uyğun olaraq ərimə istiliyi  $Q$

$$Q = T(S_{\text{maye}} - S_{\text{bark}}) < 0 \quad (16.93)$$

mənfi qiymət alacaqdır. Burada  $S_{\text{maye}}$  və  $S_{\text{bark}}$  uyğun olaraq He<sup>3</sup>-ün maye və bərk halındakı entropiyalarıdır.

Klapeyron-Klauzius tənliyinə görə ərimə əyrisi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{maye}} - S_{\text{bark}}}{v_{\text{maye}} - v_{\text{bark}}} \quad (16.94)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. burada  $P$ -təzyiq,  $T$  - mütləq temperatur,  $v_{\text{maye}}$  və  $v_{\text{bark}}$  - uyğun olaraq maye və bərk He<sup>3</sup>-un molyar həcməsidir. (16.94)-dən görünür ki,  $Q < 0$  şərti ödəndikdə və  $v_{\text{maye}} > v_{\text{bark}}$  qəbul etsək,  $dP/dT < 0$  olar, yəni He<sup>3</sup>-un ərimə əyrisində müşahidə olunmalıdır və temperaturun təqribən  $T \sim 1 K$  qiymətlərində ( $S_{\text{maye}} \sim S_{\text{bark}}$ ) ərimə əyrisində minimum müşahidə olunmalıdır ( $dP/dT = 0$ ).

Pomerançukun nəzəriyyəsiindən sonra təmiz He<sup>3</sup>-un ərimə əyrisinin öyrənilməsinin izahi böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir. Osborn və Abraçam ilk dəfə bərk He<sup>3</sup> almışlar və məlum olmuşdur ki, (0,5-1,5 K) temperatur intervalında He<sup>3</sup>-ün bərkimə təzyiqinin temperaturdan asılılığı

$$P = 26,8 + 13,1 T^2 \quad (16.95)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Temperaturun daha kiçik qiymətlərində (1,5 - 0,16 K) bərkimə təzyiqi sabit 29,3 kq/sm<sup>3</sup> qiymətini almışdır. Bu nəticənin Pomerançukun əvvəlcədən fərz etdiyi minimumun xeyrinə olduğu görünür.

Eselson və Lazarev He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının ərimə əyrisini təcrübi öyrənərək və bu əyrini ekstropolyasiya edərək He<sup>3</sup>-ün bərkimə təzyiqlərinin qiymətlərini dolayı yolla təyin etmişlər. Alınan nəticələr (16.95) tənliyi ilə kifayət qədər yaxşı üst-üstə düşür.

He<sup>3</sup>-ün bərkimə əyrisi He<sup>4</sup>-ün bərkimə əyrisindən yuxarıda yerləşir və  $T > 0,5 K$  bu əyri He<sup>4</sup>-ün bərkimə əyrisi ilə eyni xarakter daşıyır.

Daha sonra Li, Ferbank və Yolters öz təcrübələrində müəyyən etdilər ki, He<sup>3</sup>-un bərkimə əyrisi  $T > 0,32 K$  -də minimumdan keçir.

### e) He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> bərk məhlullarında polimorf çevrilmələr.

Bərk He<sup>4</sup> və He<sup>3</sup>-ün xassələrini öyrəndikdə məlum olmuşdur ki, hər iki izotopun bərk haldakı strukturu bütün temperatur və təzyiqlik intervallarında dayanıqlı olmayıb, bir kristallik fazadan digərinə keçirlər. Temperaturdan və təzyiqdən asılı olaraq həm bərk He<sup>4</sup>, həm də bərk He<sup>3</sup> üç müxtəlif (HKQ, HMK və SMK) kristallik qəfəslərə (sinqeniyalara) malik olurlar. Məsələn, məlum olmuşdur ki, aşağı təzyiqlik və temperaturlarda bərk He<sup>4</sup> heksoqonal kip qablaşmış struktura malikdir. Bərk He<sup>4</sup>-də bu faza  $\alpha$  faza adlanır. 1,45-1,8 K temperatur intervalında He<sup>4</sup> həcmə mərkəzləşmiş kubik (hkl) struktura ( $\gamma$ -fazaya),  $T=1,94K$ -dən yuxarı temperaturda isə səthə mərkəzləşmiş kubik (SMK)  $\beta$  fazaya çevrilir.

Bərk He<sup>3</sup>-ün aşağı temperaturlu fazası  $\alpha$  faza temperaturun böyük qiymətlərində  $\beta$  fazaya keçir və polimorf keçid xətti ərimə əyrisini  $T=3,48K$  və  $P=140,44$  atm nöqtəsində kəsir. Daha böyük temperaturlarda bərk He<sup>3</sup> səthə mərkəzləşmiş kubik (SMK)  $\gamma$  fazaya çevrilir. ( $\beta$ - $\gamma$ ) polimorf keçid xətti ərimə əyrisini  $T=15,98 K$  və  $p=1341$  atm nöqtəsində kəsir. Deyilənlər, He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> bərk məhlullarının maye bərk hal təzyiqlər diaqramının çox maraqlı olduğunu göstərir.

He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> bərk məhlullarının bərkimə əyriləri haqqında ilk məlumatlar B.N.Eselson və B.Q.Lazarev tərəfindən alınmışdır. Daha sonra izotopların məhlullarının bərkiməyə başlama və bərkimənin qurtarması əyrilərini çox geniş temperatur (1,3-4,2 K) və konsentrasiya intervalında Eselson, Bereznyak və Boqoyavlenskiy tədqiq etmişlər. Məlum olmuşdur ki, məhlulun bərkiməyə başlama və qurtarma əyriləri biri-birinə nisbətən bir neçə atmosfer sürüşmüşlər və təmiz He<sup>3</sup> və təmiz He<sup>4</sup>-ün bərkimə əyrilərinin arasında yerləşmişlər. Üç fazanın – mayenin və iki müxtəlif kristallik qəfəsə malik olan bərk, fazaların tarazlıqda olduqları üçlük nöqtəsi təyin edilmişdir. He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarının geniş temperatur (0-20K) və təzyiqlik (2000 atmosferdən döymüş buxarın təzyiqinə qədər) hal diaqramlarının ümumi konturları qurulmuşdur.

Bu diaqramın qurulmasında He<sup>3</sup>, He<sup>4</sup> və He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlulları bir sıra özünəməxsus xüsusiyyətləri – təmiz He<sup>3</sup>-un ərimə əyrisindən minimum (Pome- rançuk effekti), He<sup>3</sup>-un ərimə əyrisinin minimumuna uyğun temperaturdan yuxarı temperaturlarda və təmiz He<sup>4</sup>-un ərimə təzyiqindən aşağı təzyiqlərdə yerləşən, məhlulun ərimə əyrilərindəki minimumlar, bərk He<sup>3</sup>, He<sup>4</sup> və He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> məhlullarında mövcud olan HKQ-HMK, SMK-HKQ polimorf keçidləri nəzərə alınmışdır.

## XVII FƏSİL. Mayelər və amorf maddələr

### § 17.1. Mayelərin quruluşu

Maye aqrekat halı maddənin bərk və qaz halları arasında aralıq mövqə tutur. Ona görə də yüksək temperaturlarda mayenin xassələri real qazın xassələrinə (molekulların bir-biri ilə tez-tez və çoxsaylı toqquşması), aşağı temperaturlarda isə bərk maddənin xassələrinə uyğun olur. Belə ki, əgər mayeni artan təzyiqlə qızdırsaq (əks təqdirdə maye buxara çevrilir) o, elə hala çatır ki, bu halda mayenin buxarlanması üçün enerji sərf olunmur. Bu, böhran halı adlanır. Böhran halındakı temperatur böhran temperaturu, təzyiqlə isə böhran təzyiqləri adlanır. Bu kəmiyyətlər müxtəlif maddələr üçün müxtəlifdir. Böhran halında mayenin və onun buxarının bütün xassələri (enerji, sıxlıq vəs.) eyni olur. Deməli, əgər mayeni böhran təzyiqləri altında qızdırsaq, böhran temperaturunda maye öz buxarından heç nə ilə, xüsusi halda, nə hissəciklərin hərəkət xarakteri ilə, nə quruluşu ilə fərqlənməyəcəkdir.

Digər tərəfdən, temperatur azaldıqca mayenin qazla (qaz və buxar anlayışlarını eyni qəbul etməli) oxşarlığı getdikcə onun uyğun kristalla oxşarlığı ilə əvəz olunur. Kristallaşma temperaturunda bu oxşarlıq maksimum olur. Lakin həm kristallaşma nöqtəsində, həm də hətta ən yüksək təzyiqlərdə maddənin maye və kristal halları arasında müəyyən fərq qalır. Bu fərq çox da böyük deyildir. Belə ki, bərkimə (ərimə) zamanı maddənin xassələri, bir qayda olaraq, az dəyişir. Bunu 17.1 cədvəlindən də görmək olar; həmin cədvəldə ərimə nöqtəsində bəzi metallar üçün həcmə V, xüsusi istilik tutumunun C, sıxılma əmsalının  $\chi$  nisbi dəyişməsi, həm də ərimə istiliyi göstərilmişdir. Qeyd edək ki, buna oxşar mənzərə təkcə metallar üçün deyil, olduqca müxtəlif maddələr üçün, həm də bir çox digər xassələr üçün müşahidə olunur. Məsələn, əksər maddələr üçün kristallaşma zamanı həcmə dəyişməsi 10% olur. Bu isə o deməkdir ki, hissəciklər arasındakı məsafə =3% dəyişir, yəni mayədə hissəciklərin yerləşməsi qaydası onların kristalda yerləşməsinə çox yaxındır. Maye və bərk hallarda maddənin istilik tutumunun az fərqlənməsi göstərir ki, maye və bərk hallarda hissəciklərin istilik hərəkəti oxşardır. Bu fakt həm də onunla sübut olunur ki,  $\Delta H_{bux}$  buxarlanma istiliyinə nisbətən  $\Delta H_s$  ərimə istiliyi azdır. Məsələn, HI üçün  $\Delta H_{bux}=5$  kkal/mol olduğu halda,  $\Delta H_s=0,7$  kkal/mol-dur. Buradan belə nəticə çıxarmaq olar ki, mayədə, heç olmasa kristallaşma nöqtəsi yaxınlığında, hissəciklərin kristallara xas olan nizamlı düzülüşü yalnız qismən pozulmuş olur. Mayenin kristala yaxın olmasına əsaslanan təsəvvürləri ilk dəfə 1934-cü ildə J.İ.Frenkel irəli sürmüşdür.

Mayelərdə molekulların fəzada nizamlı düzülüşünün olması bir çox təcrübi faktlarla, xüsusilə işığın, rentgen şüalarının, neytronların və elektronların səpilməsinə dair təcrübələrlə təsdiq olunur.

Kristallaşma temperaturuna yaxın olan temperaturlarda mayelərin debayqramları kristalların rengenogramlarına oxşayır və fərq yalnız həlqələrin kəskin olmasındadır. Maraqlıdır ki, temperatur artdıqca bu fərq də kəskin nəzərə çarpır.

Ərimə nöqtəsində bir sıra metalların bəzi xarakteristikaları

Metal	$t_{\theta}, ^{\circ}\text{C}$	$\frac{V_m - V_k}{V_k} \cdot 100$	$\frac{C_m - C_k}{C_k} \cdot 100$	$\frac{\chi_m - \chi_k}{\chi_k} \cdot 100$	$\Delta H_0 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$
Cd	321	4,7	3,4	30,0	1,47
Hg	-39	3,6	-2,4	6,4	0,55
Pb	327	4,8	7,7	8,3	1,20
Sn	232	2,8	-6,3	21	1,66

Mayelərin quruluşunun rentgen təhlilinə əsasən belə hesab etmək olar ki, mayelər ya xeyli dərəcədə deformasiya olunmuş mikroskopik aqreqlər çoxluğundan ibarətdir, ya da ki, çox kiçik oblastlarda (yaxın qonşular ilə) nizamlı quruluşa malik olan kəsilməz tor şəklindədir.

Birinci fərziyyəyə görə mayədə külli miqdarda «kristallik adacıqlar» vardır və onlar bir-birindən hissəciklərin nizamsız yerləşdiyi oblastlarla ayrılmışlar. Bu «kristallik adacıqlar»ın (onlara sibotaksik qruplar da deyilir) kəskin sərhədi yoxdur, onlar yerlərini dəyişərək hissəciklərin nizamsız yerləşdiyi oblastlara daxil ola bilər; bu zaman nəinki hissəciklər itirə və ya qazana bilər, hətta parçalana və yenidən yarana bilər. Qazda olduğu kimi onlar bütün həcm boyu yerini dəyişir, kristalda olduğu kimi tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs edir. Mayenin qızdırılması sibotaksik qrupların «oturaq» həyat müddətini azaldır, soyudulması isə əksinə, artırır. Beləliklə, mayenin quruluşu haqqında təsəvvür qazlar və kristalların quruluşu haqqında təsəvvürlərin sintezi kimi formalaşır: kiçik həcmə malik molekullar nizamlı düzülərək «kristallik adacıqlar» əmələ gətirir və bu «adacıqlar» mayenin bütün həcmi boyunca nizamsız paylanmışlar.

İkinci fərziyyəyə görə maye kvazikristallik quruluşa malikdir. Belə ki, mayədə hər bir molekul öz yaxın qonşuları ilə, bu maddənin kristalındakı nizamlı düzülüşə uyğun qaydada, əhatə olunmuşdur. Lakin növbəti qonşu molekulların düzülüşündə bu nizamlılıq bir qədər pozulmuşdur və özü də baxılan molekuldan uzaqlaşdıqca bu pozulma daha çox olur. Başqa sözlə, mayədə molekulların düzülüşündə nizamlılıq müəyyən kiçik oblastlarda mövcuddur (yaxın nizamlılıq). Mayeni kristaldan fərqləndirən də məhz bu xüsusiyyətdir. Belə ki, kristalda hissəciklərin nizamlı düzülüşü bütün istiqamətlərdə və kristalın bütün həcmi boyu mövcuddur (uzaq nizamlılıq). Beləliklə,  $T \rightarrow T_{\text{krist.}}$  olduqda maye uzaq nizamlılığı pozulma, yəni təhrif olunmuş kristaldır.

Bu fərziyyələrin hər hansı birinə üstünlük vermək çətindir. Əsas məsələ odur ki, hər iki fərziyyə mayenin xassələrini izah edir və mayədə kristallaşma nöqtəsinə yaxınlaşdıqca hissəciklərin daha da artan müəyyən nizamlı düzülüşü mövcuddur.

Çoxatomlu molekullardan təşkil olunmuş mayələrdən rentgen şüalarının səpilməsinin tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, molekulların nəinki yerləşməsində, həm də qarşılıqlı yönəlməsində müəyyən qanunauyğunluq vardır. Polyar molekullar üçün belə yönəlmə hidrogen rabitəsinin təsiri özünü biruzə verdikdə daha da güclənir.

Maye kristallaşarkən hissəciklərin paylanması ümumiyyətlə çox az dəyişsə də bəzi maddələr üçün bu dəyişmə kəskin olur. Bu halda kristallaşma hissəciklərin «yenidən yerləşməsi» ilə müşayiət olunur və çox çətinləşir. Kristallaşmanın belə çətinləşməsi mayenin ifrat soyumasına, yəni kristallaşma temperaturundan aşağı temperatura qədər soyusa da maye halında qalmasına imkan yaradır. Bütün digər şərtlər eyni olduqda, maddənin maye və bərk hallarda «izoquruluşluğu» az olduqca, ifrat soyumanın mümkün olan həddi yuxarı olduğundan, ifrat soyuma qabiliyyətinə görə, mayenin quruluşu haqqında bilavasitə fikir söyləmək olar.

Maye molekullarının nizamsız hərəkəti onlar arasındakı məsafələrin daim dəyişməsinə səbəb olur. Ona görə də belə demək olar ki, mayenin quruluşu statistik xarakter daşıyır. Mayeləri kristallardan fərqləndirən mühüm cəhət də bundan ibarətdir. Maye molekullarının nizamlı yerləşməsinin statistik xarakter daşması nəticəsində flüktasiyalar baş verir: mayenin orta sıxlığından kənara çıxmalar, molekulların orta oriyentasiyasının pozulması və s.

Maye maddələrdən su və elektrolitlərin suda məhlulları daha çox maraqlıdır.

## § 17.2. Suyun quruluşu və xassələri

Su təbiətdə ən qərribə maddədir. K.E.Siolkovski demişdir ki, əgər Yer bəşəriyyətin beşiyidirsə, dünya okeanı da yerdə həyatın beşiyidir. Zirvəsi İnsan olan canlı həyatın uzun sürən və mürəkkəb inkişafı okeanda başlamışdır. Günəş enerjisinin suda həll olmuş qazları və müxtəlif maddələri müxtəlif çevrilmələrə məruz qoyması canlı həyatın yaranmasının başlanğıcı olmuşdur. Belə fərz olunur ki, başlanğıcda bir hüceyrəli orqanizmlər əmələ gəlmiş, sonralar isə bioloji təkamül yolu ilə onlardan təşkil olunmuş ali sistemlər, o cümlədən İnsan əmələ gəlmişdir.

Canlı orqanizmin həyat fəaliyyətində suyun xüsusi rolu onun hüceyrə və toxumaların yalnız tərkib hissəsi olmasından deyil, eyni zamanda bütün biokimyəvi proseslərin getməsi üçün əlverişli mühit olmasından da ibarətdir. Digər mayelərlə müqayisədə suyun demək olar ki, bütün xassələri qeyri-adidir, yəni anomaldır. Müəyyən edilmişdir ki, anomallığına görə su ilə yalnız helium rəqabətdə ola bilər. Lakin maye heliumun qeyri-adi xassələri, məsələn, ifrataxıcılıq özünü mütləq sifra yaxın çox aşağı temperaturalarda ( $T=4,2$  K) biruzə verir və bu xassə spesifik kvant qanunları ilə izah olunur. Maye helium ekzotik maddə adlandırılıla bilər.

Suyun xassələrindəki qeyri-adilik onun canlı orqanizmə bir sıra funksiyaları yerinə yetirməsinə kömək edir.

Su, mühit kimi, orqanizmdə osmos və diffuziya vasitəsi ilə maddələrin daşınması, hüceyrə və orqanların qorunması (məsələn, beyin xarici mexaniki təsirlərdən kəllə sümüyü ilə yanaşı, kəllə-beyin mayesi vasitəsilə də qorunur), çox böyük istilik tutumuna və buxarlanma istiliyinə malik olması hesabına orqanizmin soyuqdan və istidən qorunması kimi çox vacib funksiyaları yerinə



yetirir. Su böyük enerjili şüalanmanı udma qabiliyyətinə malikdir və canlı orqanizmlərdə enerjinin ötürülməsində böyük rol oynayır.

Beləliklə, demək olar ki, bioloji funksiyalar əsasən suyun strukturunun nizamlanmasına, ya da dağılmasına yönəlmişdir. Belə hesab etmək olar ki, həyatın öyrənilməsi sadələşdirilmiş olsa da, elə, müxtəlif struktur səviyyələrində suyun öyrənilməsi deməkdir.

### § 17.2.1. Suyun fiziki xassələri

Suyu digər adi mayelərdən fərqləndirən əsas fiziki-kimyəvi xassələr aşağıdakılardır:

1. Su 1 atm. təzyiqdə qeyri-adi yüksək ərimə ( $0^{\circ}\text{C}$ ) və qaynama ( $100^{\circ}\text{C}$ ) temperaturuna malikdir. Təzyiq artdıqca bərk suyun ərimə temperaturu azalır.

2. Suyun səthi gərilmə əmsalı və özlülüyü anomal yüksəkdir.

3. Suyun sıxlığının temperaturdan asılılığında maksimum müşahidə olunur ( $3,984^{\circ}\text{C}$ ) və təzyiq artdıqca maksimal sıxlığa uyğun temperatur azalır.

4. Suyun buxarlanma istiliyinin qiyməti digər mayelərdə olduğundan çox böyükdür.

5.  $\text{D}_2\text{O}$  və  $\text{T}_2\text{O}$  molyar kütlələrinin  $\text{H}_2\text{O}$ -dan fərqləri hesabına fiziki xassələrinə görə sudan gözlənilməyindən daha çox fərqlənir. Məsələn, onların maksimal sıxlığa uyğun temperaturları artır (uyğun olaraq  $11,85^{\circ}\text{C}$  və  $13,4^{\circ}\text{C}$ ).

6. Temperatur azaldıqda suyun özlülüyü qeyri-adi olaraq artır, təzyiq artdıqda isə azalır.

7. Suyun istidən genişlənmə əmsalı kiçikdir.

8. Suyun istilik tutumu anomal yüksəkdir və onun temperaturdan asılılığında minimum ( $36^{\circ}\text{C}$ ) müşahidə olunur.

9. Su qeyri-adi kiçik sıxılmaya malikdir və bu sıxılmanın temperaturdan asılılığının minimumu ( $46,5^{\circ}\text{C}$ ) vardır.

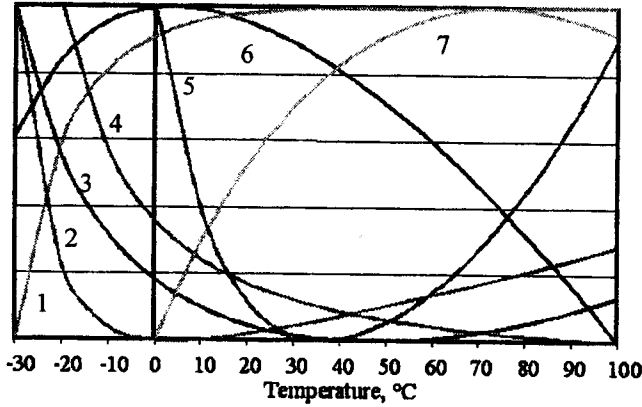
10. Suda səs sürətinin temperaturdan asılılığında maksimum ( $73^{\circ}\text{C}$ ) müşahidə olunur.

Suyun bəzi termodinamik parametrlərinin temperaturdan asılılığı şəkil 17.1-də verilmişdir.

Əvvəlcə onu qeyd etmək ki, suyun ərimə və qaynama temperaturlarının və buxarlanma istiliyinin digər mayələrə nisbətən çox böyük olması onun molekulları arasında güclü cazibə qüvvələrinin olduğunu göstərir. Müqayisə məqsədilə su və başqa mayələr üçün bu parametrlərin qiymətləri cədvəl 17.2-də göstərilmişdir.

Maye suyun strukturunun öyrənilməsində sabit təzyiqdə buzun strukturuna istinad etmək olar. Buzda su molekulları bir-birilə hidrogen rabitəsi ilə birləşərək tetraedr əmələ gətirirlər (şəkil 17.2).

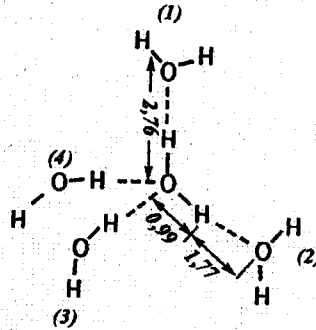
Belə ki, buz əridikdən sonra sıxlıq artaraq  $4^{\circ}\text{C}$ -də maksimumdan keçir (şəkil 6.1, 6 əyrisi) və temperaturun sonrakı artması zamanı azalır. Adi mayelərdə isə temperatur artdıqda sıxlıq həmişə azalır.



Şəkil 17.1. 1-özlülüyün təzyiqa görə dəyişməsi; 2- istidən genişlənmə; 3-sıxılma; 4-özlülük; 5-xüsusi istilik tutumu( $C_p$ ); 6-sıxıq; 7-səsin sürəti

Cədvəl 17.2

Maye	$t_{er}$ , °C	$t_{qay}$ , °C	$\lambda$ , kal/q
Su	0	100	540
Metil spirti	-98	65	263
Etil spirti	-117	78	204
Propil spirti	-127	97	164
Aseton	-95	56	125
Heksan	-98	69	101
Benzol	6	80	94
Xloroform	-63	61	59



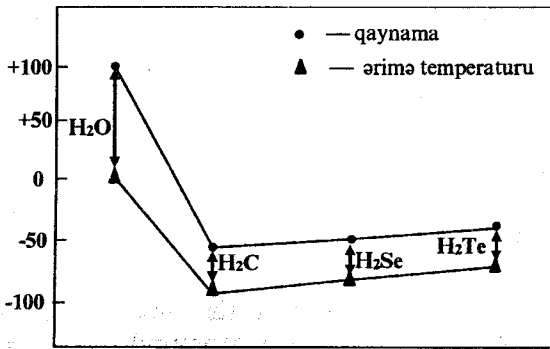
Şəkil 17.2. Suyun tam koordinatlaşdırılmış tetraedrik strukturu: (1) və (2) molekulları, həmçinin mərkəzi  $H_2O$  molekulu kağız müstəvisi üzərində yerləşir. (3) molekulu müstəvinin üstündə, (4) molekulu isə altında yerləşirlər. Beləliklə, (1), (2), (3) və (4) molekulları tetraedr bucaqlarında yerləşirlər. Məsafələr anqstromlə verilmişdir.

Suyun sıxlığı ilə əlaqədar olan ikinci anomallıq ondan ibarətdir ki, suyun sıxlığı buzun sıxlığından böyükdür. Qeyd edək ki, suyun bu xassəsi hesabına buz suyun səthində üzür, su isə qışda sututarın dibinə qədər donmur.

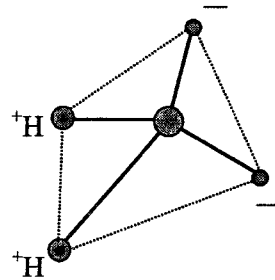
İndi isə suyun istilik tutumunun temperaturdan asılılığından müşahidə olunan ən böyük anomallığa baxaq (şəkil 17.1, 5 əyrisi). Əksər hallarda kristal əridikdən sonra maddənin istilik tutumu çox az (~10%) dəyişir. Buz əridikdə isə istilik tutumu 9 kal/mol-dan 18 kal/mol qiymətinə qədər, yəni iki dəfə artır. Heç bir maddənin ərimə prosesində istilik tutumu belə böyük sıçrayışla dəyişmir. Buzu qızdırmaq üçün ona verilən istilik miqdarı əsasən molekulların istilik hərəkətlərinin sürətlərinin artmasına sərf olunur. Buz əridikdən sonra istilik tutumunun sıçrayışla artması suda yeni enerji sərfi böyük olan proseslərin baş verdiyini göstərir. Verilən istilik miqdarı yeni proseslərin baş verməsinə sərf olunur və bu da istilik tutumunun artmasına səbəb olur.

### § 17.2.2 Hidrogen rabitəsi

Suyun quruluşunun spesifik xüsusiyyətləri də məhz onun molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin təbiəti ilə əlaqədardır. Əgər suya yaxın mayelərin, yəni Mendeleyev cədvəlindəki VI qrup elementlərinin hidridlərinin ən sadə xassələrini suyun xassələri ilə müqayisə etsək (şəkil 17.3) görərik ki, onun ərimə və qaynama temperaturuna uyğun gələn nöqtələr səlis əyridən kənar qalır.



Şəkil 17.3. Suyun və onun analoglarının ərimə və qaynama temperaturları



Şəkil 17.4. Su molekulunda yüklərin paylanması.

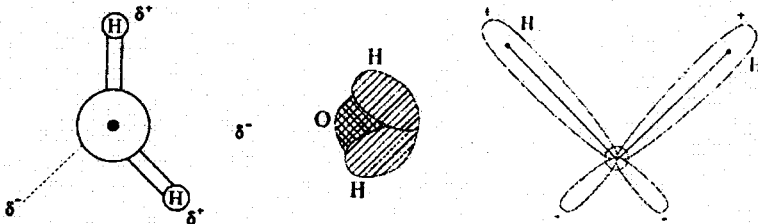
Əgər ümumi qanunauyğunluqlar onun üçün ödənsə idi, onda su  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -də donar,  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ -də isə qaynayırdı. Bu nəticələr onu göstərir ki, su molekulları arasında başqa hidridlərin molekulları arasında olmayan xüsusi növ rabitələr yaranır ki, bunları da *hidrogen rabitələri* adlandırmaq qəbul edilmişdir.

Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsi onlarda elektron sıxlığının özünəməxsus paylanması nəticəsində meydana çıxır. Su molekullarının bir-

birini güclü cəzb etməsi hər bir su molekulunun quruluşu ilə bağlıdır (şəkil 17.4). Su molekulunun həndəsi quruluşu geniş tədqiq olunmuşdur və çox sadədir. Molekulun həndəsi quruluşu dedikdə onu əmələ gətirən atomlar arasındakı rabitələrin uzunluğu və valent bucaqları nəzərdə tutulur. Su molekulu əmələ gələrkən iki hidrogen atomunun hər birinin  $1s$  elektron buludu ilə oksigen atomunun  $2p_y$  və  $2p_z$  atom orbitlərinin hibridləşməsindən alınan elektron buludlarının bir-birini örtməsi nəticəsində O—H rabitələri yaranır. Bu rabitələr V-formalı quruluş əmələ gətirirlər.

Su molekulundakı oksigen atomunun bölünməz elektron cütü olduğundan V-formalı quruluşun təpəsində mənfi effektiv yük toplanır (şəkil 17.5). Elektromənfililiyi daha çox olan oksigen atomu hidrogen atomlarının elektronlarını özünə cəzb edir və ona görə də hidrogen atomları müsbət effektiv yükə malik olur, yəni hidrogen atomları protonlaşır.

Su molekulunun bütövlükdə elektroneytral olmasına baxmayaraq müsbət və mənfi yüklərin mərkəzləri fəzada bir-birinə nisbətən sürüşmüş olurlar və bu da molekulda sabit dipol momentinin yaranmasına səbəb olur. Su molekulunda O-H rabitəsinin uzunluğu  $0,1$  nm, hidrogen atomlarının nüvələri arasındakı məsafə isə  $0,15$  nm-dir. Oksigen atomunda atom orbitallarının hibridləşməsi nəticəsində  $\angle HOH$  valent bucağı  $104,5^\circ$  olub tetraedrik ( $109^\circ 28'$ ) bucağa yaxındır. Qeyd olunduğu kimi, OH rabitələrini əmələ gətirən elektronlar oksigen atomuna doğru sürüşmüşlər və nəticədə hidrogen atomları müsbət effektiv yükə malik olurlar (şəkil 17.5).



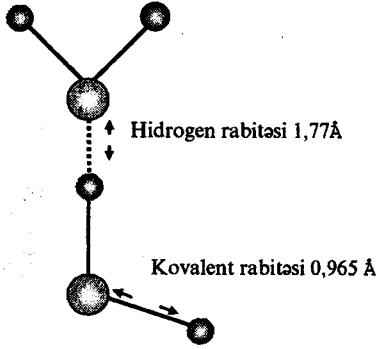
Şəkil 17.5.

Su molekulunda yüklərin yuxarıda qeyd olunan sürüşməsi və dipol momentinin yaranması nəticəsində bir molekulun oksigen atomunda cəmlənən mənfi yüklə digər su molekulunun hidrogen atomunda yaranmış müsbət yük arasında cazibə nəticəsində hidrogen rabitəsi yaranır (şəkil 17.6).

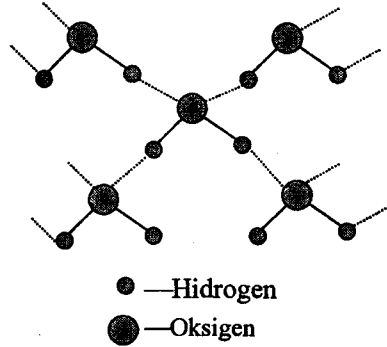
Oksigen atomunun ətrafında elektron buludunun paylanması tetraedrik quruluşa malik olduğundan hər bir su molekulu prinsipcə maksimum dörd dəfə digər su molekulu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilər.

Su molekulunda hidrogen atomu oksigen atomu ilə kovalent rabitə əmələ gətirir və bu rabitənin enerjisi  $\sim 470$  kkal/mol tərtibindədir. Lakin həmin hidrogen atomu, digər qonşu su molekulunun oksigen atomu ilə də qarşılıqlı təsirdə olur. Bu rabitənin bir hissəsi,  $\sim 90\%$ -i elektrostatik, digər hissəsi ( $\sim 10\%$ ) isə kovalent olur. Hidrogen rabitəsinin enerjisi fiziki qarşılıqlı təsirlərin (Van-

der-Vaals, dispersiya və s.) enerjisindən bir tərtib böyük, kimyəvi qarşılıqlı təsirlərin enerjisindən isə 1÷2 tərtib kiçik olub, 5÷10 kkal/mol intervalında dəyişir. Su molekulları kəsilməz xaotik istilik hərəkətində olduqlarından hidrogen rabitələri daim qırılır və yenidən yaranırlar. Hidrogen rabitəsinin yaranma müddəti 1÷20 psan, qırılmış rabitənin yaşama müddəti isə ~0,1 psan olur. Bunun hesabına su çox böyük özlülüyə malik olmayıb, müəyyən axıcılığa malikdir.



Şəkil 17.6. Hidrogen rabitəsinin yaranması



Şəkil. 17.7. Suyun tetraedrik quruluşunun sxemi

Qeyd edək ki, kristal suda-buzda hidrogen rabitələrinin yönəlməsi fəzada fiksə olunur (şəkil 17.7).

Hidrogen rabitəsinin enerjisi, yəni bir rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerji (4÷5 kkal/mol) kovalent OH rabitəsinin enerjisindən çox kiçik olmasına baxmayaraq, hidrogen rabitələrinin çox sayda olması suyun dayanıqlı quruluşa malik olmasını təmin edir. Maksimal elektrostatik cazibə enerjisinə uyğun olan oriyentasiya zamanı sistem maksimal möhkəmliyə malik olur. Başqa sözlə, hidrogen rabitəsi müəyyən istiqamətlənmə ilə xarakterizə olunur. Buna misal olaraq güclü və zəif olan iki cür oriyentasiyalanmış (yönəlmiş) hidrogen rabitələrini göstərmək olar.

Hidrogen rabitəsinin yuxarıda qeyd olunan xassəsi onun vasitəsi ilə birləşmiş molekulları və ya qrupları müəyyən oriyentasiya vəziyyətində saxlamağa imkan verir. Hidrogen rabitələrinin məhz bu xassəsi çoxlu sayda hidrogen rabitələrinə malik olan zülal və nuklein turşularının molekullarına xas olan fəza quruluşlarının stabilliyini təmin edir.

### § 17.2.3. Suyun struktur modelləri

Suyun quruluşunun öyrənilməsi və xassələrinin araşdırılması üçün müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən bir çox modellər verilmişdir. Bu modellərin təsnifatı belə bir nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, suyun quruluşunun yaranmasına əsas səbəb molekullararası hidrogen rabitələrinin olmasıdır.

Suyun strukturu haqqında müasir təsəvvürlərin əsası maye suyun iki strukturlu modelini irəli sürmüş Bernal və Faulerin işlərində qeyd olunmuş və sonralar isə çoxlu tədqiqatçılar tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Bernal və Faulerə görə suda bir-biri ilə hidrogen rabitələri vasitəsilə birləşmiş çoxlu sayda molekullardan ibarət assosiatlar və nisbətən sərbəst molekullar mövcuddur. Temperatur azaldıqca suda klasterlərin ölçüləri böyüyür və sərbəst su molekullarının miqdarı azalır.

Suyu müxtəlif metodlarla tədqiq etmiş Polinq tərəfindən verilən model hidrat modeli adlanır. Burada su molekulları, hər bir üzü beşbücaqlıdan ibarət olan on iki üzünün təpələrində yerləşir. Hidratların strukturlarında karkas, qeyri-polyar molekullarla dola bilən kifayət qədər böyük boşluqlar əmələ gətirir. Bu halda strukturlardan biri yaratdığı hidrogen rabitələrindən budaqlanmış tor şəklindən ibarət karkasdan, digəri isə karkasın boşluqlarını dolduran sərbəst su molekullarından ibarətdir. Malenkov Polinq modelini bir qədər dəyişərək dodekaedrin təpələrində üç deyil, dörd hidrogen rabitəsində iştirak edən su molekulunu yerləşdirməyi təklif etmişdir. Bu da rabitələr arasındakı bucağın bir qədər azalmasına gətirir və onları tetraedrik quruluşa yaxınlaşdırır.

Samoylov da, Bernal və Fauler kimi, suyun hidrogen rabitələri ilə birləşmiş molekulların əmələ gətirdiyi klasterlərdən və sərbəst su molekullarından ibarət olması ideyasına üstünlük verir. Bu ideyaya görə, maye fazada 0°C-də sərbəst su molekulları su molekullarının ümumi sayının 10%-ni təşkil edir. Samoylova görə su buzabənzər qəfəs əmələ gətirir. Lakin buzdan fərqli olaraq mayədə molekulların çox hissəsi qəfəsin düyünlərində deyil, düyünlərarası oblastda yerləşirlər. Bu da buzla müqayisədə suyun sıxlığının artmasına səbəb olur. Bu model suyun bir çox anomaliyalarını izah etməyə imkan vermişdir.

Frenk hesab etmişdir ki, suda arası kəsilmədən hidrogen rabitələrinin yaranması və dağılması prosesləri baş verir. Bu proses qısa yaşama müddətli molekullar qrupu çərçivəsində kooperativ xarakterə malikdir. Belə qrupları Frenk və Ven "yığılıb-dağılan klasterlər" adlandırmışlar. Suyun strukturu haqqında "yığılıb-dağılan klasterlər" təsəvvürləri suyun strukturunun yüksək dərəcədə mütəhərrikliliyini və onun kiçik özlülüyə malik olmasını başa düşməyə imkan verir.

Klasterlərdə su molekulları arasında mövcud olan hidrogen rabitəsi ilə yanaşı, klasterlərarası oblastda su molekulları arasında dipol-dipol və london dispersiya qarşılıqlı təsirləri də xatırlatmaq lazımdır. Klasterlərdə və klasterlərarası oblastlarda su molekullarının vəziyyəti haqda Nemeti və Şeraqanın təklif etdikləri sxem şəkil 17.8-də verilmişdir.

Təcrübə göstərir ki, klasterlərin halı dinamik xarakterə malikdir. Bir sıra fiziki metodlarla alınan nəticələr əsasında demək olar ki, klasterlərin orta yaşama müddəti  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  san tərtibindədir. Klasterlərin dinamik halı mayədə enerjinin lokal fluktuasiyasının nəticəsidir. Su molekullarının öz aralarında yaratdıqları hidrogen rabitələrinin sayı tetraedr bucağının qiyməti ilə məhdudur. Hidrogen rabitələrinin sayı o qədər ola bilər ki, tetraedr bucağı  $109^{\circ}28'$

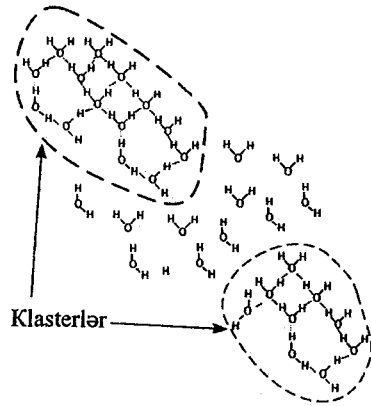
qiymətindən kəskin kənara çıxmasın. Dimerlər və digər kiçik aqreqlər, həmçinin məhdud xətti zəncirlər əlverişli deyillər.

Nemeti və Şeraqanın hesablamalarına görə bir klasterə təqribən 57 su molekulu daxil olur. Hesablamaların nəticəsi göstərir ki, bütün molekulların 70%-i bu cür təşkil olunmuş klasterlərdə, qalan 30%-i isə ondan kənarda "azad" şəkildə olur. Klasterdə yerləşən molekullar tez-tez sərbəst molekullarla birləşərək yeni klasterlər yaradırlar. Bu modeldə əsas müddəa hidrogen körpüçüklərinin birgə (kooperativ) yaranmasıdır, yəni bir dənə rabitə vasitəsilə yaranmış birləşmə digər rabitələrin yaranması üçün başlanğıc olur.

Samoylov da suyun hidrogen rabitələri ilə birləşmiş molekulların əmələ gətirdiyi klasterlərdən və sərbəst su molekullarından ibarət olması ideyasına üstünlük verir. Samoylova görə su buza bənzər qəfəs əmələ gətirir, lakin buzdan fərqli olaraq mayədə molekulların çox hissəsi qəfəsin düyünlərində deyil, düyünlərarası oblastda yerləşirlər. Bu da buzla müqayisədə suyun sıxlığının artmasına səbəb olur. Bu model suyun bir çox anomaliyalarını izah etməyə imkan vermişdir.

Heyger və başqaları maye suyun strukturu haqqındakı mövcud təsəvvürlərdən istifadə edərək, belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, otaq temperaturunda maye suda hidrogen rabitələrinin fluktuasiya edən fəza toru mövcuddur. Bu torda tetraedrik strukturla təsvir edilən lokal oblastlar müşahidə olunur, lakin buraya həmçinin gərilməmiş, əyilmiş və dağılmış rabitələrin böyük fraksiyaları daxildir. Bu tədqiqatçılar belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, maye suyun strukturu bütövlükdə rabitələrin vahid torunu təşkil edir. Maye suyun strukturu haqqındakı bu təsəvvürlər onun spektrinin infraqırmızı və Raman oblastında müşahidə olunması ilə yaxşı uyğun gəlir.

Naberuxin bu modeli təkmilləşdirərək göstərdi ki, suyun strukturu, bütün fəzanı dolduran, fasiləsiz, dörd koordinasiyalı nizamlı olmayan hidrogen rabitələri qəfəsindən ibarətdir.



Şəkil 17.8. İki klasterlərarası oblast rabitədə olmayan su molekulları ilə doldurulmuşdur

### § 17.3. Məhlullar

Əgər verilmiş sistem bir neçə cisimdən ibarətdirsə və onlardan birinin miqdarı digərlərin miqdarlarından çoxdursa belə qarışıqdan ibarət olan sistemə məhlul deyilir. Miqdarı çox olan komponentə həlledici, digərlərinə isə həll olanlar deyilir. Bu termin cisimlərin istənilən aqreqlər halına, yəni qaz, maye və bərk halına aid edilə bilər. Məhlulların əmələ gəlmə prosesi başqa sözlə bir cismin başqa cisimdə həll olması onların atom, molekul və ionlarının digər cisim hissəcikləri arasında sadəcə paylanması olmayıb, əksər hallarda müxtəlif

fiziki və kimyəvi xarakterli qarşılıqlı təsirlərlə bağlıdır. Məhlulun təmiz halda alına bilən tərkib hissələri onun komponentləri adlanır. Əgər məhlulun komponentlərindən biri maye, qalanları qaz və bərk cisimlədirsə, belə hallarda həlledici maye qəbul olunur. Məhlulların halını xarakterizə edən parametrlərdən biri, temperatur və təzyiqlə yanaşı, onun konsentrasiyasıdır (qatılığıdır). Məhlulun konsentrasiyası onun komponentlərinin nisbi miqdarlarını xarakterizə edir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, hər bir elmi termin (anlayış) əsasən, problemin bəzi spesifik xüsusiyyətlərini əks etdirdiyindən müəyyən mənada məhdud və şərtidir. Bu, elə məhlullara da aid edilə bilər. Doğrudan da bir komponentli sistemlərə baxdıqda onun izotop tərkibini nəzərə almırlar. Əgər biz bunu nəzərə alsaq, onda təbiətdə rast gəldiyimiz bütün birkomponentli sistemlər də praktiki olaraq məhluldurlar. Məsələn, arqon qazı  $^{36}\text{A}$  və  $^{38}\text{A}$  izotoplarının  $^{40}\text{A}$  izotopunda duru məhluludur.

Məhlullar haqqında elm təbiətşünaslığın ən qədim sahələrindən biri olmuşdur. Hətta qədim əlkimyacılar belə hesab edirdilər ki, əgər cisimlər bir-birində həll olmayıblarsa onlar bir-birinə təsir etmirlər.

Bu fikir demək olar ki, müəyyən məhdudlaşma ilə hal-hazırda da öz aktuallığını itirməmişdir. Məhlulların nəzəriyyəsi onlarda gedən proseslərin mexanizmini öyrənir. Məhlulların nəzəriyyəsi qeyri üzvi kimyanın, fizikanın, üzvi kimyanın, molekulyar fizikanın, kimyəvi termodinamikanın, polimerlər haqqında və s. elmlərin formalaşması ilə sıx bağlıdır. Məhlulların molekulyar nəzəriyyəsi tərkibi, konformasiyası və həyəcanlanma halı ilə fərqlənən müxtəlif hissəciklər (atomlar, ionlar, molekullar, molekullardan ibarət olan birləşmələr və s.) arasında mövcud olan əlaqələri-güclü kimyəvi qarşılıqlı təsirdən məlum molekullar arası zəif qarşılıqlı təsirlərə qədər olan qarşılıqlı təsirləri öyrənir.

### § 17.3.1. Qazların məhlulları

Ən sadə məhlullar qaz məhlullarıdır. Əgər qaz qarışığının komponentlərinin molekulları arasında qarşılıqlı təsir yoxdursa və ayrılıqda hər komponentə ideal qaz qanunlarını tətbiq etmək mümkündürsə, onda qaz məhlulu özünü ideal qaz kimi aparır. Belə qaz qarışığı əmələ gəldikdə həcm dəyişikliyi baş vermir və qaz qarışığının təzyiqi ( $P$ ) onun komponentlərinin parsial təzyiqlərinin ( $P_i$ ) cəminə bərabər olur (Dalton qanunu)

$$P = \sum P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_N \quad (17.1)$$

Qeyd edək ki, məhlulun verilmiş komponentinin parsial təzyiqi onun həmin temperaturda bütün qazın həcmi tutduğu zaman yaratdığı təzyiqə deyilir. Onda məhlulda komponentlərin mollarının sayını  $n_1, n_2, n_3, \dots$  ilə ( $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ ) işarə etsək və ideal qaz qanununun hər bir komponentə tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq verilmiş  $T$  temperaturunda və  $v$  həcmində hər bir komponentin parsial təzyiqi üçün

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{v}; P_2 = \frac{n_2 RT}{v}; P_3 = \frac{n_3 RT}{v} \quad \text{və s.} \quad (17.2)$$



yaza bilərik. Burada  $R$ -universal qaz sabitidir. Dalton qanununa görə

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{nRT}{V} \quad (17.3)$$

yaza bilərik. (17.2) və (17.3) ifadələrindən görünür ki,

$$P_1 = \frac{n_1}{n} P; P_2 = \frac{n_2}{n} \cdot P; \dots \quad (17.4)$$

yazmaq olar. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi məhlulun verilmiş komponentinin mollarının sayını ümumi molların sayına nisbəti həmin komponentin mol payı adlanır. Beləliklə, qaz məhlulunda istənilən komponentin parsial təzyiqi onun mol payı ilə tam təzyiqin hasilinə bərabərdir.

$$P_i = \frac{n_i}{n} \cdot P \quad (17.5)$$

İdeal qaz məhlulu əmələ gəldikdə həllolma istiliyi sıfıra bərabər olur və buna görə də həllolma zamanı molekulların paylanması istilik hərəkəti və difuziya hesabına baş verir.

Məhlulun həllolma entropiyasını molekulların xaotik hərəkətinə əsaslanaraq Gibbs hesablamışdır. Həllolma entropiyası qarışıqın entropiyası  $S_m$ -lə komponentlərin entropiyalarının ( $S_1^0$  və  $S_2^0$ ) cəminin fərqinə ( $\Delta S_m$ ) bərabərdir (1 - həlledici, 2 - həll olan maddə)

$$\Delta S_m = S_m - (S_1^0 + S_2^0) = k \ln W - k (\ln W_1^0 + \ln W_2^0) \quad (17.6)$$

$W, W_1^0, W_2^0$  - uyğun olaraq məhlulun və komponentlərin termodinamik ehtimalları və ya molekulların mümkün olan müxtəlif düzülüş saylarıdır. Məhlulun komponentlərinin molekularının sayını  $N_1$  və  $N_2$ -ilə işarə etsək onda (17.6)-nı aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\Delta S_m = k \ln(N_1 + N_2)! - k (\ln N_1! + \ln N_2!) \quad (17.7)$$

və ya

$$\Delta S_m = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! \cdot N_2!} \quad (17.8)$$

Stirling düsturuna görə

$$\ln N! = N \cdot \ln N - N \quad (17.9)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\Delta S_m = -k \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (17.10)$$

alırıq. Burada  $X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$   $X_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$  komponentlərin mol palyarıdır.

Onda

$$\Delta S_m = -k (N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) \quad (17.11)$$

olar. Bu ifadənin sağ tərəfini Avaqadro ədədinə vurub bölsək və  $k \cdot N_A = R$ ,  $\frac{N_1}{N_A}$  və  $\frac{N_2}{N_A}$  -nin komponentlərin mollarının  $n_1$  və  $n_2$  sayı olduğunu nəzərə alsaq,

iki ideal qaz qarışığının həllolma entropiyası üçün aşağıdakı ifadəni alırıq.

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (17.12)$$

Bu ifadə iki mayenin qarışığından alınmış məhlulun həllolma entropiyasını da hesablamaq üçün istifadə oluna bilər. Qeyd etmək vacibdir ki, ideal qaz qarışığının  $U_m$  daxili enerjisi və  $H_m$  istilik funksiyası (entalpiyası) təmiz komponentlər üçün bu kəmiyyətlərin cəminə bərabərdir:

$$U_m = \sum_i U_i^0 \cdot n_i \quad (17.13)$$

$$H_m = \sum_i H_i^0 \cdot n_i \quad (17.14)$$

Məhlulun  $S_m$  entropiyası təmiz komponentlərin entropiyalarının cəmindən böyük

$$S_m > \sum_i S_i^0 n_i \quad (17.15)$$

$G_m$  termodinamik potensialı (sərbəst Gibbs enerjisi) isə komponentlərin sərbəst Gibbs enerjilərinin cəmindən kiçik olur

$$G_m < \sum_i G_i^0 n_i \quad (17.16)$$

(17.15) və (17.16) şərtləri qarışığın əmələ gəlməyə, yəni prosesin özbaşına getməsi şərtləridir.

Sərbəst enerjinin, entalpiyanın və entropiyanın dəyişmələri məlum olduğu kimi

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (17.17)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar.

Məhlulun komponentləri təmiz halda ideal qaz qanunlarına tabe olmadıqda, sözsüz ki, ümumi halda qaz qarışığı da ideal qaz qanunlarına tabe olmur. Lakin qarışığın (məhlulun) kimyəvi tərkibi və xarakterindən asılı olaraq məhlulda qarşılıqlı təsir olduğu halda ideal hal üçün aldığımız ifadələr bəzi hallarda özünü doğruldur.

İndi isə yenidən həllolma proseslərinin termodinamik şərtlərinə qayıdaq. Termodinamika sistemin yalnız başlanğıc və son hallarını nəzərə aldığına görə həllolma prosesinin təbiəti və mexanizmi haqqında tam təsəvvür yaratmır. Bu təsəvvürlər məhlulların mexaniki və molekulyar-kinetik xassələrini izah etmək və əvvəlcədən görmək üçün çox vacibdir. Bu mənada statistik metodun əvəzi yoxdur. Lakin statistik metodun məhsuldarlığı hesablamalar üçün seçilmiş modellərdən və yaxınlaşmalardan çox asılıdır və bir çox hallarda onun tətbiqini məhdudlaşdırır.

Termodinamikaya görə məhlulun aqreqat halından asılı olmayaraq sabit təzyiqdə və temperaturda gedən proseslərin (həllolma məhz bu şəraitdə baş verir) öz başına getməsi Gibbs sərbəst enerjinin (termodinamik potensialın) azalması ilə müşayiət olunur, yəni, bu kəmiyyətin sistemin son halındakı qiyməti başlanğıc halındakı qiymətindən kiçik olmalıdır. Beləliklə, məhlulun Gibbs sərbəst enerjisi komponentlərin sərbəst enerjilərinin cəmindən kiçik olmalıdır.

$$G_{moh} < \sum_i G_i^0 \cdot n_i \quad (17.18)$$

Burada  $G_i^0$  -  $i$ -komponentinin bir molunun sərbəst enerjisi və  $n_i$  həmin komponentin məhluldakı mollarının sayıdır. Bu iki kəmiyyətin fərqi  $\Delta G_M = G_{moh} - \sum_i G_i^0 n_i$  həllolmanın sərbəst enerjisi adlanır və öz-özünə həllolma zamanı bu kəmiyyət mənfi qiymət alır  $\Delta G_m < 0$ .

Prosesin istiqamətlənmə dərəcəsi eyni zamanda  $i$ -ci komponentin parsial molyar sərbəst enerjisinin və ya kimyəvi potensialının dəyişməsi ilə də xarakterizə oluna bilər.

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (17.19)$$

Hər hansı komponentin məhluldakı kimyəvi potensialı ( $\mu_i$ ) onun həll olmadan əvvəlki kimyəvi potensialından ( $\mu_i^0$ ) kiçik olmalıdır.

$$\mu_i < \mu_i^0 \quad (17.20)$$

və ya

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta \mu_i < 0 \quad (17.21)$$

$\Delta G$  və  $\Delta \mu_i$  kəmiyyətlərinin mütləq qiymətləri böyük olduqda komponentlərin bir-birlərinə hərisliyi də böyük olur, qarşılıqlı təsir güclü olur və həllolma prosesi gedir. Komponentlərin bir-birinə hərisliyini eyni zamanda həlledicinin termodinamik keyfiyyəti kimi də qəbul etmək olar.  $|\Delta G|$  və  $|\Delta \mu|$  böyük olduqca komponentlərin bir-birinə hərisliyi böyük olur və həlledicinin termodinamik keyfiyyəti yaxşılaşır. Bu cür həlledici yaxşı həlledici hesab olunur.

### § 17.3.2. Maye məhlullar

Maye məhlullar tərkib müxtəlifliyinə görə praktikada daha çox rast gəldiyindən onların öyrənilməsinə çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri həsr olunmuşdur. Mendeleev ilk dəfə göstərmişdir ki, maye məhlulların xassələrinin formalaşmasında komponentlər arasındakı bütün qarşılıqlı təsirlər (həm kimyəvi, həm də fiziki) əhəmiyyətli rol oynayır. Həllolmanı əyani olaraq keyfiyyətə aşağıdakı kimi göstərmək olar. Həllolma prosesi bir molekulun 1 cisminin kondensə olunmuş fazasından qoparıb 2 cisminin kondensə olunmuş fazasına daxil olması deməkdir. Bu zaman həllolmanın enerji effekti  $\Delta E$

$$\Delta E = E_{11} + E_{22} - 2E_{12}$$

olar. Burada  $E_{11}$  və  $E_{22}$ -uyğun olaraq 1 və 2 cisminin öz molekullarının qarşılıqlı təsir enerjisi,  $E_{12}$ -isə 1 cisminin molekulları ilə 2 cisminin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisidir. Həllolma  $\Delta E$ -nin yalnız mənfi və çox kiçik müsbət qiymətlərində baş verə bilər. İkinci halda, yəni  $\Delta E$ -nin kiçik müsbət qiymətlərində həllolma entropiya faktoru hesabına yəni molekulların diffuziya etmək meyli hesabına baş verir. Bu zaman diffuziya molekullararası qüvvələrin

yaratdığı enerji çəpərinin (səddini) aşmağa imkan verir. Bu proses həllolan və həlledicinin molekulları oxşar olduğu halda (məs. polyarlıqlarına görə məhz baş verir.

Əgər hər iki komponentin polyarlığı kiçikdirsə (məs. benzol və toluol) və onların qarşılıqlı təsiri eyni xarakterlidirsə (məsələn, dispers qarşılıqlı təsirlədirsə)  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  və  $E_{12}$ -kiçikdirlər və bir-birinə yaxındırlar. Ona görə də  $\Delta E$  kiçikdir. Belə halda həm toluolun molekulunu qırmaq, ( $E_{22}$ -enerjisi sərf olunub), həm də  $E_{11}$ -enerjisini sərf olunub benzolda ona yer boşaltmaq eyni dərəcədə asan olur. Bu zaman mayelərin qarışması molekulların diffuziyası və ya istilik enerjisi hesabına baş verir.

Əgər hər iki maye polyardırlarsa (su və qlikol) bu zaman  $E_{12}$ ,  $E_{11}$  və  $E_{22}$ -nin böyük qiymətlərinə yaxındır və yenə də həllolma mexanizmi əvvəlki kimi olur.

Lakin qeyri-polyar mayelərin suda həllolma qabiliyyəti çox kiçik olur. Bu zaman toluolun molekulunu qoparmaq asandır ( $E_{22}$  kiçikdir). Lakin bu molekul üçün suda yer yaratmaq çətindir, çünki, toluolla suyun molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir ( $E_{12}$ ) kiçikdir, su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir ( $E_{11}$ ) isə böyükdür. İstilik enerjisi bu çəpəri aşmağa kifayət etmir. Beləliklə, dediklərimizdən belə qənaətə gəlmək olar ki, oxşar molekulları olan cisimlər bir-birlərində yaxşı həll olurlar.

Öz strukturuna görə ən sadə məhlullar ideal məhlullara yaxınlaşırlar. Bu cür məhlulların molekulları arasında heç bir qarşılıqlı təsir olmur və onlar həm də tamamilə nizamsız paylanırlar. İdeal məhlulər əmələ gəldikdə heç bir istilik effekti olmur, yəni entalpiyasının dəyişməsi ( $\Delta H=0$ ) sifra bərabər olur. Məhlulun ideal olması üçün ikinci şərt onun həll olma parsial sərbəst enerjisinin dəyişməsinin və həllolma entropiyasının dəyişməsinin istənilən təzyiq və temperaturda qiymətləri aşağıdakı kimi olmalıdır.

$$\Delta G_m = RT[\ln(n_1) + \ln(n_2)] \quad (17.22)$$

$$\Delta S_m = -R[\ln(n_1) + \ln(n_2)] \quad (17.23)$$

Burada  $R$ -universal qaz sabiti,  $T$  - temperatur,  $n_1$  və  $n_2$  komponentlərin mol paylarıdır. Lakin aydındır ki, ideal məhlullara yalnız yaxınlaşmaq olar və əksər məhlullarda komponentlərin molekulları arasında qarşılıqlı təsirlər (həm kimyəvi, həm də fiziki) mövcuddur. Məhlulların öyrənilməsi üçün əsasən fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə olunur. Fiziki-kimyəvi metodlarda məhlulların xassələri, tərkibi və əmələ gəlmə şəraitləri arasındakı asılılıqlar öyrənilir və bu asılılıqlar hal diaqramları şəklində qrafik təsvir edilir. Məhlulların daxili quruluşunu öyrənmək üçün son zamanlar spektroskopik metodlar (İQ, UB, rentgen şüalarının səpilməsi, NMR, EPR və s.) tətbiq olunur. Məhlulun xassələrinin komponentlərin miqdarından asılılığı əksər hallarda çox mürəkkəb olur. Yalnız çox durulmuş məhlul üçün, yəni həll olan maddələrin molekullarının bir-birindən uzaq məsafələrdə olduğu halda (qarşılıqlı təsirlərin olmadığı və ya cüzi olduğu halda) kəmiyyət nəzəriyyəsini qurmaq mümkün olmuşdur. Maye məhlulların tam amorf fazaya malik olmaları, yəni onların molekullarının qazlarda olduğu kimi tam xaotik yerləşmələri haqqındakı təsəvvürlər artıq köhnəlmişdir.

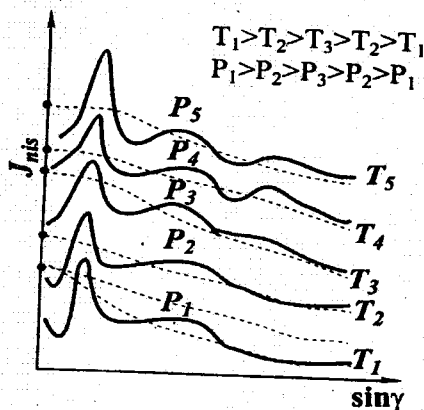
İşıqın və rentgen şüalarının məhluldan səpilməsinin tədqiqi göstərir ki, maye məhlullarda kristallik quruluş elementlərinin təzahürü vardır və bu mənada onlar bərk kristallarla qazlar arasında aralıq yer tuturlar. Maye məhlulları qızdırdıqda onların qazlarla oxşarlığı artır, kristallarla oxşarlığı isə azalır. Məlum olduğu kimi, cisimlərdən səpilən rentgen şüalarının intensivliyi səpilmə bucağından düşən şüa ilə səpilən şüa arasındakı bucağdan asılıdır. Bu asılılıq qazlarda ekstremumsuz kəsilməz əyri ilə xarakterizə olunur. Belə asılılıq ayrı-ayrı qaz molekullarının hərəkətlərinin bir-birindən asılı olmaması ilə bağlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, qazlarda yüksək təzyiqlərdə molekullarası və hətta molekul daxilində atomlar arası üstün məsafələr müşahidə olunur ki, bu da onlarda iki molekuldan və ya iki atomdan ibarət olan fluktasiya xarakterli assosiatların yaranması ilə bağlı olur.

Bərk cisimlərdə isə rentgen şüalarını yalnız müəyyən istiqamətlərdə səpirlər. Bu cür səpilmə quruluşunu atomların kristal qəfəsin düyünlərində möhkəm bağlanmış halda olmaları ilə əlaqədardır və kristalın quruluşunu tam təhlil etməyə imkan verir.

Mayelərdə rentgen şüalarının səpilməsi mənzərəsi qazlarda və bərk cisimlərdə səpilmədən fərqlənir. Sadə bir atomlu maye olan maye arqondan monoxromatik rentgen şüalarının səpilmə əyrisi şəkil 17.9-da göstərilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi, səpilmə əyrisi ekstremumlara malikdir və bərk arqondan səpilmə əyrisini yayılmış halda təkrar edir. Beləliklə, mayelərdən rentgen şüalarının səpilməsinin tədqiqi onlarda molekulların düzülüşündə yaxın nizamın olduğunu göstərir. Hər bir fiksə olunmuş molekulun yaxın ətrafındakı qonşu molekulların düzülüşü kristalda olduğu kimidir, lakin ikinci layda olan molekulların mərkəzi molekula nəzərən düzülüş kristaldakı düzülüşdən (uzaq nizam) fərqlənir, sonrakı laylarda olan molekulların düzülüşündə isə həmin nizam tamamilə itir (şəkil 17.9). Bundan əlavə qeyd etmək lazımdır ki, kristal cisimlərdən fərqli olaraq mayelərdə göstərilən quruluş statistik xarakter daşıyır. Molekulların nizamsız hərəkətləri nəticəsində onların arasındakı məsafələr dəyişir, bir-birlərini (müəyyən) seçilmiş istiqamətlərdə sıxışdırırlar.

Çoxatomlu molekullara malik mayelərdə rentgen şüalarının səpilməsi göstərir ki, molekulların bir-birinə nəzərən düzülüşü müəyyən dərəcədə nizamlıdır. Lakin eyni zamanda, onların qarşılıqlı orientasiyası tam xaotik xarakter daşır. Mayelərdə molekulların nizamla düzülüşü yuxarıda qeyd olunan statistik xarakteri onların (eyni zamanla qazlarda) sıxlıqlarının orta qiymətlərindən və üstün orientasiyalarından lokal kənara çıxmalarına gətirib çıxardır. Sıxlığın və orientasiyaların bu fluktasiyaları sıxlığın böyük olduğu oblastlarda az müşahidə olunur. Məhlullarda isə bir neçə tip molekulların olması nəticəsində



Şəkil 17.9.

kristallik yaxın nizam və fluktuasiyalar daha mürəkkəb şəkil alır. Burada sıxlığın və oriyentasiyanın fluktuasiyasına konsentrasiyanın fluktuasiyası da əlavə olunur, başqa sözlə istənilən kiçik oblastlarda bu və ya digər komponentin konsentrasiyası azalır və ya artır.

Elektrolitlərin sulu məhlullarında daha mürəkkəb struktur yaranır. Elektrolitlərin ionları bir-biri ilə nisbətən zəif əlaqədə olan su molekullarının əmələ gətirdiyi qəfəsə böyük təsir göstərir. Onların ətrafında ion dipol qarşılıqlı təsir hesabına sıx hidrat örtüyü yaranır. Ayrı-ayrı ionlar suyun strukturunda ya su dipolunu əvəz edir, ya da quruluşun boşluğuna düşərək onu təhrif edir. Elektrolitlərin su məhlullarına kombinasiya səpilməsi metodu ilə tədqiqi göstərir ki, ionların suyun strukturuna təsiri temperaturun artmasının göstərdiyi təsir ilə eyni olur.

#### § 17.4. Elektrolitlərin məhlulları

Qeyri-üzvi maddələrin əksəriyyəti məhlullarda yüksək dərəcədə ionlara dissosiasiya olunur. Elektrolitlərin məhlullarında ionların olması onların elektrik keçiriciliyini, mübadilə reaksiyalarının sürətli gedişini və digər xüsusiyyətlərini təmin edir.

Həll olunan maddənin ionlara parçalanmasının səbəbi ionların solvatlaşması, yəni ionların həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsiridir. İonların solvatlaşmasının xüsusi halı kimi ionların hidrotlaşmasını, yəni onların su molekulları ilə qarşılıqlı təsirini göstərmək olar.

Məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsini XIX əsrin 60-cı illərində D.İ.Mendeleyev irəli sürmüşdür. Bu nəzəriyyəyə əsasən həll olunan maddə ilə həlledici arasında qarşılıqlı təsir baş verir; maddələrin suda məhlullarında həll olunan maddənin su ilə bir sıra dayanıqsız, bir-birinə çevrilən birləşmələri, yəni hidratları vardır. Fiziki-kimyəvi tədqiqat metodlarından istifadə edərək D.İ.Mendeleyev  $H_2SO_4-H_2O$ ,  $C_2H_5OH-H_2O$ ,  $CH_3OH-H_2O$  sistemlərində maye fazasında belə birləşmələrin mövcud olduğunu isbat etdi. Doğrudan da, indi biz bilirik ki, məhlullarda həlledicinin və həll olunan maddənin molekullarının əmələ gətirdiyi nisbətən dayanıqlı molekulyar qruplar mövcuddur. Həlledicinin polyarlığı azaldıqca belə molekulyar qrupların yaranması çətinləşir. Bir çox hallarda həlledici və həll olunan maddə arasında yaranmış rabitə bərk halda da saxlanır. Və kristallaşma zamanı məhluldan kristallosolvatlar ayrılır. Belə maddələrə  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $LiClO_4 \cdot 4CH_3OH$ ,  $AlBr_3 \cdot C_6H_6$  və s. misal göstərmək olar. Kristallaşmış su çoxlu sayda duzların tərkibinə daxil olduğu halda, kristallaşmış spirtə az, kristallaşmış oktana isə çox az rast gəlinir.

İonların su molekulları ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyi hidratlaşma istiliyi  $\Delta H_h$  ilə xarakterizə oluna bilər.  $6,02 \cdot 10^{23}$  sayda ionun vakuumdən sulu məhlula keçməsi zamanı ayrılan istilik miqdarı  $\Delta H_h$  hidratlaşma istiliyi adlanır.  $\Delta H_h$  kəmiyyəti təcrübi faktlar əsasında və ya nəzəri hesablama vasitəsilə tapıla bilər.

$\Delta H_h$  kəmiyyətini təcrübi faktlar əsasında tapmaq üçün kristal qəfəslərin  $U_0$  enerjisini və duzların  $\Delta H_d$  həllolma istiliyini bilmək lazımdır. Duzun həllolma prosesini fikrən iki mərhələyə ayırmaq olar: 1) kristallik qəfəsin  $U_0$  istiliyi udmaqla ionlara parçalanmasını; 2)  $\Delta H_h$  istilik miqdarı ayrılmaqla hidratlaşma (ayrılan istilik miqdarı mənfi işarə ilə götürülür). Aydınır ki, duzun həll olmasının istilik effekti bu kəmiyyətlərin cəbri cəminə bərabər olmalıdır:

$$\Delta H_d = U_0 + \Delta H_h \quad (17.24)$$

və ya

$$- \Delta H_h = U_0 - \Delta H_d \quad (17.25)$$

Çoxlu sayda duzlar üçün kristallik qəfəsin enerjisi məlumdur,  $\Delta H_d$  həllolma istiliyi isə təcrübi yolla nisbətən asan tapıla bilər. Bu kəmiyyətləri bilərək, (17.24) düsturuna əsasən, hidratlaşma istiliyini tapmaq olar. Hidratlaşma zamanı entropiyanın  $\Delta S_h$  dəyişməsinə də təyin etmək və

$$\Delta G_h = \Delta H_h - T\Delta S_h \quad (17.26)$$

düsturuna əsasən ionların vakuumdən məhlula keçməsi zamanı Qibbs enerjisinin  $\Delta G_h$  dəyişməsinə hesablamaq olar;  $\Delta G_h$  kəmiyyəti çox zaman hidratlaşma enerjisi adlanır. Hidratlaşma enerjisi və hidratlaşma istiliyi bir-birindən adətən bir neçə faiz fərqlənir və ona görə də çox az dəqiq olmayan hesablamalarda və müqayisələr zamanı  $\Delta G_h$  kəmiyyətini çoxlu sayda ionlar üçün məlum olan  $\Delta H_h$  kəmiyyəti ilə əvəz edirlər.

(17.25) düsturu ilə hesablama aparanda zaman duzu əmələ gətirən hər iki növ ionlar, yəni kation və anionlar üçün hidratlaşma istiliklərinin cəmini tapırıq, hər bir növ ion üçün hidratlaşma istiliyini tapmaqdan ötrü bu kəmiyyəti kation və anionlar üçün toplananlara ayırmaq lazımdır. Bu isə həddən artıq çətin məsələdir. Müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif işarəli yükə malik olan izoelektron ionlar (məsələn,  $\text{Na}^+$  və  $\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+$  və  $\text{Cl}^-$  və s.) sulu məhlullarda xassələrinə görə bir-birindən az fərqlənir və özü də ionların ölçüsü böyüdükcə bu fərq daha da azalır. Ona görə də CsI üçün summar kəmiyyətləri yarı bölməklə  $\text{Cs}^+$  və  $\text{I}^-$  ionlarının xarakteristikalarını kifayət qədər dəqiqliklə təyin etmək olar. Bu kəmiyyətləri bilərək digər ionların da uyğun xarakteristikalarını tapmaq olar. Bəzi ionlar üçün bu qayda ilə hesablanmış hidratlaşma enerjilərinin qiyməti 17.3 cədvəlinin axırncı sütununda verilmişdir.

17.3 cədvəlindən görünür ki, birqat ionlar üçün hidratlaşma enerjisi 100 kkal, ikiqat və üçqat ionlar üçün isə, uyğun olaraq, 300-600 kkal və 800-1100 kkal tərtibindədir. Beləliklə, hidratlaşmanın enerji effekti adi kimyəvi qarşılıqlı təsirin enerji effektindən heç də az əhəmiyyətli deyildir. Bu cədvəldən həm də aydın olur ki, dövri sistemin qrupları üzrə ionların hidratlaşma enerjisi azalır və bu da ionların radiuslarının artması ilə əlaqədardır.

Məhlulda ionların əksəriyyəti onları əhatə edən su molekulları ilə möhkəm rabitə əmələ gətirərək hidrat kompleksləri yaradır. Bu komplekslər isə məhlul-

dan duzu ayırarkən yaranan kristallohidratların bir çoxunda qalır. Məsələn,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $NaSO_4 \cdot 10H_2O$ ,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , birləşmələrinin rentgenquruluş analizi göstərir ki, onlarda  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Nd(H_2O)]^{3+}$  kompleks ionları vardır.

Cədvəl 17.3

Təsirsiz qaz atomlarının elektron konfigurasiyasına malik ionların hidratlaşma xarakteristikaları ( $\Delta G_h$ , kkal/y-ion;  $1q - ion = 6,02 \cdot 10^{23}$  ion)

Ион	n	$d_{Me-H_2O}$ , Å	$\Delta G_h^I$	$\Delta G_h^{II}$	$\Delta G_h$
Li <sup>+</sup>	4	2,02	-91	-48	-121
Na <sup>+</sup>	6	2,42	-81	-43	-97
K <sup>+</sup>	6	2,79	-67	-39	-79
Rb <sup>+</sup>	8	2,92	-72	-38	-74
Cs <sup>+</sup>	8	3,10	-66	-36	-66
Be <sup>2+</sup>	4	1,62	-379	-216	-577
Mg <sup>2+</sup>	6	2,04	-287	-190	-450
Ca <sup>2+</sup>	6; 8	2,42	-234	-171	-373
Sr <sup>2+</sup>	8	2,60	-214	-163	-341
Ba <sup>2+</sup>	8	2,74	-188	-158	-310
Al <sup>3+</sup>	6	1,88	-670	-448	-1091
Y <sup>3+</sup>	9	2,44	-507	-384	-850
La <sup>3+</sup>	9	2,74	-457	-355	-771

17.3 cədvəlində kristallohidratların rentgenquruluş analiz üsulu ilə tədqiqi zamanı ionlar üçün tapılmış  $n$  koordinasiyası ədədləri, ion ilə onu əhatə edən su molekulları arasındakı  $d_{Me-H_2O}$  məsafələri də göstərilmişdir. Məhlulların quruluşunun dəqiq rengenografik tədqiqi göstərmişdir ki, ion ilə  $H_2O$  molekulları arasındakı məsafə maye halda da olduğu kimi qalır.

Beləliklə, hidratlaşmanı birinci və ikinci hidratlaşmaya ayırmaq olar: ionun ən yaxın su molekulları ilə qarşılıqlı təsiri birinci, daha uzaqdakı  $H_2O$  molekulları ilə qarşılıqlı təsiri isə ikinci hidratlaşma adlanır. Birinci və ikinci hidratlaşmanın enerjiləri  $\Delta G_h^I$  və  $\Delta G_h^{II}$  17.3 cədvəlində göstərilmişdir.

Hidratlaşma enerjisini nəzəri hesablamaq üçün düstur ilk dəfə 1920-ci ildə Born tərəfindən təklif olunmuşdur. Bu düsturu çıxararkən əsas fərziyyə ondan ibarətdir ki, ionun vakuumdan sulu məhlula keçməsi üçün lazım olan enerji hissəciyin bu mühitlərdə yüklənməsi üçün görülən işlərin fərqinə bərabərdir. Sadəlik üçün iona radiusu  $r$  olan keçirici sfera kimi baxılır.

Sferanın yükləmək üçün görülən işi hesablamaq üçün fikrən belə hesab etmək olar ki, kiçik  $dq_1, dq_2, \dots$  yükləri sonsuzluqdan bu kürənin səthinə keçir.



Q yükünə malik olan sferanın səthinə  $dq$  yükü əlavə edərkən görülən iş

$$dA = \frac{q dq}{r} \quad (17.27)$$

olar. Yükü 0-dan  $q$ -yə qədər artırmaq üçün görülən ümumi iş

$$A = \int_0^q \frac{q dq}{r} = \frac{q^2}{2r} \quad (17.28)$$

olar. Dielektrik nüfuzluğu  $\varepsilon$  olan mühitdə yerləşən yük üçün isə

$$A = \frac{q^2}{2\varepsilon r} \quad (17.29)$$

yazmaq olar. (17.28) ifadəsini (17.29)-dan çıxsaq, hidratlaşma enerjisi üçün

$$-\Delta G_h = \frac{q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (17.30)$$

ifadəsini tapırıq. İonlar üçün  $q$ -ze olduğundan (17.30) ifadəsi

$$-\Delta G_h = \frac{e^2 z^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (17.31)$$

şəklinə düşür.

Hidratlaşma enerjisi üçün (17.31) Born düsturundan alınan qiymətlər bir qayda olaraq təcrübi qiymətlərdən bir neçə 10% fərqlənir. Bu da təbiidir, çünki həmin düsturun çıxarılışı zamanı istifadə olunan yaxınlaşmalar, yəni ionun yüklü keçirici sfera və həlledicisinin isə dielektrik nüfuzluğu  $\varepsilon$  olan kəsilməz səlt mühit hesab olunması kobuddur. Lakin (17.31) düsturu çox sadədir və  $\Delta G_h$  kəmiyyətinin tərtibini düzgün qiymətləndirməyə imkan verir və məhz buna görə də geniş istifadə olunur.

Qeyd edək ki, əslində ionların həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsiri xeyli dərəcədə kvantkimyəvi amillərlə izah olunmalıdır və öz təbiəti etibarlı ilə kompleks birləşmələrdən koordinasiya rabitəsinin əmələ gəlməsinə oxşardır.

Mayelərin kəmiyyətə nəzəriyyəsinin qurulması məsələsi müasir dövrdə ən aktual məsələlərdən biridir. Lakin belə nəzəriyyənin qurulması bir sıra böyük çətinliklərlə qarşılaşır. Məsələn burasındadır ki, mayədə hissəciklərin intensiv qarşılıqlı təsiri ilə yanaşı onların nizamsız düzülüşə malik olması nəzəri analizi çətinləşdirir. Belə ki, bu amil qazların və bərk cisimlərin nəzəriyyəsinin yarıdarkən istifadə olunan sadə modellərə oxşar olan modellərdən istifadə etməyə imkan vermir. Doğrudan da, qazların nəzəriyyəsinin qurarkən ideal qaz- həddən artıq seyrəldilmiş və hissəcikləri tam nizamsız hərəkət edən maddə, bərk cismin nəzəriyyəsinin qurarkən isə ideal kristal- böyük sıxlığa və hissəcikləri tam nizamlı düzülüşə malik olan maddə haqqındakı təsəvvürlərdən istifadə edilir.

## XVIII FƏSİL. Polimerlər. Polimer məhlulları. Məhlul-gel faza keçidi.

Təbiətdə rast gəldiyimiz külli miqdarda maddələr sırasında özünəməxsus fiziki-kimyəvi xassələri ilə seçilən bir qrup birləşmələrə rast gəlirik ki, (zülallar, nuklein turşuları, nişasta, kauçuk və s.) onlar çox böyük (qıqant) molekulardan təşkil olunmuşlar. Bu növ maddələr yüksəkmolekullu birləşmələr və bəzən də polimerlər adlanırlar. Fiziklərin, kimyaçıların və texnoloqların aparıcıları külli miqdarda elmi-tədqiqat işlərinin nəticəsi olaraq bir çox polimerlərin kimyəvi tərkibi, quruluşu və onların sintez olunma üsulları aşkar edilmişdir.

Bu və ya digər polimerin sintezi iki mərhələdən ibarətdir: monomerin alınması və sonra onun polimerə çevrilməsi. Kiçikmolekullu birləşmə olan monomerin molekulaları bir-biriləri ilə qarşılıqlı təsirə girərək makromolekul əmələ gətirirlər.

Kimyəvi təsnifat nöqtəyi-nəzərindən yüksəkmolekullu birləşmələrlə kiçikmolekullu birləşmələr arasında prinsiplial fərq yoxdur. Bir sıra karbohidrogenlər (məsələn, kauçuk), karbohidratlar (sellüloza, kraxmal və s.), spirtlər, turşular, mürəkkəb efirlər və s. uyğun kiçikmolekullu birləşmələr kimi eyni xarakterik reaksiyalar verirlər. Onlar bir-birlərindən əsasən özlərinin və məhlullarının fiziki xassələri ilə fərqlənirlər. Məsələn, yüksəkmolekullu birləşmələr kiçikmolekullu birləşmələrə nisbətən çox böyük özlülüyə malik olmaları ilə fərqlənirlər. Yüksəkmolekullu birləşmələr həlledicilərdə pis həll olurlar və bəzən heç bir həlledicidə həll olmur. Yüksəkmolekullu birləşmələrin vacib xassələrindən biri də odur ki, onlar çox az miqdarda reagentlərin təsiri ilə öz xassələrini kəskin dəyişirlər. Yüksəkmolekullu birləşmələrin molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsir onların fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrinə (ərimə və qaynama temperaturuna, sıxlığına və s.) kiçikmolekullu birləşmələrlə müqayisədə daha güclü təsir göstərir.

Statistik fizika qanunlarına uyğun olaraq monomerlərdən çoxlu sayda makromolekullar əmələ gəldikdə monometrərin sayı bütün makromolekullar üçün eyni olmur. Belə olan halda onlar bir-birlərindən polimerləşmə dərəcəsinə görə (monomerlərin sayına) fərqlənir və polidispers olurlar. Kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqli olaraq (onların bütün molekulaları eynidir, yəni monodispersdi. Polimerlərin polidisperslik xassəsi onların ən vacib xassələrindən biri hesab olunur. Polimerlər xətti, şaxələnmiş və tikişli quruluşa malik olurlar.

### § 18.1. Polimerlərin məhlulları

Polimer məhlulları bir sıra ümumi xassələrə malikdirlər: 1)həll olan hissəciklərin diffuziya sürətləri çox kiçikdir və onlar yarımñufuzolunan membranlardan keçə bilmirlər; 2)polimer məhlullarında gedən bütün proseslər yavaş sürətlə gedirlər; 3)məhlula əlavə olunan cüzi miqdarda maddə onun xassələrini hiss olunacaq dərəcədə dəyişdirir. Yüksəkmolekullu birləşmələrin bəzi xas-

sələri, o cümlədən həll olmazdan əvvəl şişməsi məhlullarının yüksək özlüliyə malik olması və məhlulun dispersiya olunmuş hissəciklərinin həllediciyə olan hərisliyinin böyük olması, yəni həlledici ilə qarşılıqlı təsirinin böyük olması ilə izah olunurdu. XX əsrin ortalarında Mark və Mayer tərəfindən irəli sürülmüş polimer məhlullarının misel nəzəriyyəsinə görə (onlar məhlulun qeyri-asılı kinetik hissəcikləri kimi çoxlu sayda molekuldan təşkil olunmuş kristallik strukturları– miselləri qəbul edirdilər) həllolma misellərin əmələ gəlməsi mərhələsi ilə başa çatır, yəni həll olan maddənin molekuluları bir-birlərindən tam ayrılırlar. Başqa sözlə onlar yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarına kolloid sistem kimi baxırdılar. Bu nəzəriyyəyə görə, məsələn, sellüloza, 45~50 baş zəncirdən ibarət misellərdən təşkil olunmuşdur və həlledici molekuluları miselləri aralayır və o məhlula misellər şəklində daxil olur. Lakin qeyd edək ki, bu nəzəriyyə polimer məhlullarının bir çox xassələrini izah edə bilmədi.

Polimer məhlullarına digər nöqtəyi-nəzərdən yanaşan Ştaudinger hesab edirdi ki, polimerlərin duru məhlullarında həll olan maddə ayrı-ayrı molekul şəklində olurlar (molekulyar dispersiya) və bu məhlulların kolloid məhlulları ilə oxşarlığı makromolekulun ölçülərinin böyük olması isə əlaqədardır. Bəzi hallarda bir həlledicidə kolloid məhlul əmələ gətirən polimer digər həlledicidə molekulyar məhlul, yəni həqiqi məhlul əmələ gətirir. Yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlulları kiçikmolekullu birləşmələrin məhlullarından həlledicinin təbiətindən asılı olmayaraq həmişə fərqlənirlər. Beləliklə, yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının spesifik xüsusiyyətləri misellərlə deyil, qiçant molekulaların özlərinin xassələri ilə əlaqədardır. Ştaudinger polimer məhlullarında kolloid hissəciyin ölçüləri tərtibində olan molekul toplularının mövcudluğunu qəbul edirdi. Lakin, o hesab edirdi ki, bu toplular kolloid hissəcikləri kimi eyni formada və ölçüdə sabit olaraq qalırlar, onlar fluktuasiya xarakteri daşıyırlar, temperaturun və konsentrasiyanın qiymətlərindən və digər başqa şərtlərdən asılı olaraq kəsilməz olaraq yaranır və dağılırlar.

Deyənlərə tam aydınlıq gətirmək üçün həqiqi məhlullarla kolloid məhlulları bir-birindən fərqləndirən xassələrinə nəzər salaıq.

Həqiqi məhlullar özbaşına, komponentləri sadəcə olaraq qarışdırmaqla əmələ gəlirlər və bu proses sistemin sərbəst enerjisinin azalması ilə müşayiət olunur. Buna görə həqiqi məhlullar termodinamik tarazlıqda olan dayanıqlı sistemdir. Həqiqi məhlullarda necə əmələ gəldiyi yoldan (durulaşdırılma, qatılaşdırılma, soyutma, qızdırma və s.) asılı olmayaraq ixtiyari götürülmüş hal temperaturla, təzyiqlə və məhlulun tərkibi ilə tam təyin olunur. Başqa sözlə, bu parametrləri verilmiş qiymələrini müxtəlif yollarla bərpa etdikdə sistemin əvvəlki halı təkrar olunur. Beləliklə, həqiqi məhlullar molekulyar-dispers sistem olaraq aşağıdakı əlamətlərlə xarakterizə olunurlar: 1) komponentlər arasında hərisliyin olması; 2) özbaşına əmələ gəlməsi; 3) konsentrasiyanın zaman keçdikcə dəyişməməsi; 4) birləşməliliyi və ya homogenlik; 5) termodinamik dayanıqlıq.

Həqiqi məhlullar yalnız komponentlər arasında hərislik, yəni qarşılıqlı təsir olduqda əmələ gələ bilirlər. Bu halda komponentlər bilavasitə kontaktda olduqda xaricdən heç bir iş görmədən özbaşına atom və molekulalara qədər dispersiya olunurlar. Beləliklə, komponentlər arasındakı hərislik, özbaşına əmələ

gəlmə və dispersiya olunma dərəcəsi bir-birləri ilə əlaqədə olan əlamətlərdir.

Həqiqi məhlulların komponentləri istənilən nisbətdə (qeyri-məhdud qarışma, həllolma) və ya müəyyən nisbətlərdə (məhdud qarışma, həllolma) qarışa bilirlər və nəticədə müəyyən konsentrasiyalı məhlul əmələ gəlir. Əgər xarici şərait (təzyiq, temperatur) dəyişməzsə, məhlulun konsentrasiyası hər yerdə sabit qalmaqla ayrılma səthi ilə digər fazalardan (çöküntü, buxar, başqa məhlul və s. şəkildə) ayrılır.

Həqiqi məhlulun ən vacib xüsusiyyəti onun termodinamik dayanıqlı olmasıdır. Həllolma zamanı Gibbs sərbəst enerjisi ( $G$ ) azalır və tarazlıq halında onun dəyişməsi dayanır:

$$1) G_{mah} < \sum G_{komp}, \Delta G_{mah} < 0 \text{ həllolma prosesində}$$

$$2) G_{mah} = \sum G_{komp}, \Delta G_{mah} = 0 \text{ termodinamik tarazlıqda}$$

Kolloid məhlullar özbaşına əmələ gəlmirlər, onların əmələ gəlməsi üçün kənar müdaxilə tələb olunur. Belə məhlul «qocalır», onun dispersiya olunmuş hissəciklərinin ölçüləri zaman keçdikdə dəyişir. Kolloid məhlullarının ən dayanıqlı, tarazlıq halı həll olan maddənin dispersiya mühitindən aralanıb çökdüyü haldır. Beləliklə, kolloid məhlullar həm aqreqat, həm də termodinamik nöqtəyi-nəzərdən dayanıqsızdır və dönməyən sistemdir. Qeyd edək ki, kolloid məhlullardan fərqli olaraq həqiqi məhlullar (polimer məhlullarını əksər hallarda bu kateqoriyalı məhullara aid etmək olar) uzun müddət saxlanıldıqdan sonra öz xassələrini dəyişdirmir və dönən sistemlər olaraq qalır.

Deyilənlərlə yanaşı, qeyd etmək lazımdır ki, polimerlər də kolloid məhlullar əmələ gətirirlər. Məsələn, latekslər tipik kolloid məhlullar əmələ gətirirlər və bu məhlulların dayanıqlı olması üçün üçüncü komponent -emulqator daxil etmək lazımdır.

Beləliklə, həm yüksəkmolekullu birləşmələr, həm də kiçikmolekullu birləşmələr dispersiya olunmuş fazanın liofob (həllədiçiyə həris olmayan) və ya liofil (həllədiçiyə hərisliyi böyük olan) olmasından asılı olaraq həqiqi və ya kolloid məhlullar əmələ gətirirlər.

Polimer məhlullarının həqiqi məhullara, tarazlıqda olan sistemlərə aid edilməsinə baxamayaraq heç də həmişə tarazlıqda olmurlar. Həqiqi məhlulların molekullarının xaotik hərəkəti nəticəsində onlar tez-tez toqquşur və molekullarası qüvvələrin təsiri nəticəsində birləşərək aqreqatlar və ya assosiatlar əmələ gətirirlər. Sonsuz duru məhlullarda dispersiya olunmuş hissəciklərin toqquşma ehtimalı az olduğundan maddə məhlulda ayrı-ayrı molekullar şəklində olurlar. Lakin məhlulun dispersiya olunmuş hissəsinin konsentrasiyasını artırıqda onların toqquşma ehtimalları artır və bunun nəticəsində assosiatların ölçüləri və sayı artır. Konsentrasiya artdıqca orta assosiasiya dərəcəsi də artır və konsentrasiyanın müəyyən qiymətində yeni fazanın (çökmə, ayrılma) ayrılması baş verir. Assosiasiya prosesinə temperatur çox güclü təsir göstərir. Molekulların kinetik enerjisi (istilik hərəkəti) onların assosiatlardakı cazibə qüvvələrinə üstün gəldikdə assosiatlar dağılır. Temperaturun azalması isə assosiatların əmələ gəlməsinə kömək edir və kifayət qədər kiçik temperaturlarda çökmə və ya ayrılma prosesi baş verir.

Konsentrasiyanın və temperaturun dəyişməsi nəticəsində assosiatların əmələ gəlməsi və dağılması prosesi dönəndir, yəni verilmiş konsentrasiya və temperaturda orta assosiasiya dərəcəsi sabit qalır. Həqiqi məhlullarda bütün proseslərin dönən olması məhz assosiatların əmələ gəlməsi və dağılması proseslərinin dönən olması ilə əlaqədardır.

Assosiatların misellərdən prinsipial fərqi ondan ibarətdir ki, onlar istilik hərəkəti nəticəsində əmələ gələrək və dağılaraq kəsilməz olaraq öz ölçülərini dəyişirlər. Eyni bir molekul gah bir assosiatın, gah da başqa assosiatın tərkibinə daxil olur. Ona görə assosiatların yalnız orta statistik ölçülərindən və yaşama müddətlərindən danışmaq olar. Misellər isə çox-çox böyük sayda molekulardan təşkil olunmuşlar və dispersiya mühitindən müəyyən fiziki səthlə Aralanırlar. Miselin tərkibi dəyişmir və onun təşkil olunmasında iştirak edən bütün molekulalar həmin miselə (hissəciyə) mənsub olurlar. Molekulalar dispersiya fazasına liofob olduqlarından onlar misellərdən yalnız çöküntü zamanı aralana bilirlər.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin assosiatları kiçikmolekullu birləşmələrin assosiatlarından kəskin olaraq onunla fərqlənirlər ki, eyni bir makromolekul böyüklüyü və çevikliyi (mütəhərriqliyi) hesabına eyni zamanda müxtəlif hissələri ilə bir neçə assosiatın tərkibinə daxil ola bilirlər.

Kiçikmolekullu birləşmələrin məhlullarında assosiatların yaşama müddəti çox kiçik olduğu halda ( $\sim 10^{-10}$  san), polimer məhlullarında makromolekulların yürüklüyü çox kiçik olduğundan bu kəmiyyətin qiyməti çox böyük olur. Kiçik molekulaların assosiatlardan aralanması və birləşməsi prosesi çox sürətlə baş verdiyi halda, böyük molekulalarda bu proses çox yavaş gedir. Ona görə makromolekul məhlullarında konsentrasiyanın və temperaturun müəyyən bir qiymətindən digər qiymətinə keçdikdə assosiasiya dərəcəsinin yeni tarazlıq qiyməti müəyyən müddət (relaksasiya müddəti) keçdikdən sonra bərpa olunur. Bu müddət ərzində məhlul qeyri-tarazlıq halında olur və onda assosiatların ölçülərindən asılı olan və özünü diffuziyanın sürətində, özlülükdə, fazaların ayrılma sürətində və s. xassələrində biruzə verən yavaş özbaşına dəyişilmələr baş verir. Məsələn, bəzi homogen məhlulları soyutduqda sistemin fazalara ayrılması bir neçə gün davam edir və hətta ayrıldıqdan sonra belə hər iki fazanın tərkibi tam tarazlıq yaranana qədər dəyişir. Məhlulu sürətlə soyutduqdan sonra eyni zamanda özlülüyü də tarazlıq halına çatana qədər yavaş-yavaş artır.

Polimer məhluluna kiçik miqdarda daxil edilmiş mineral maddələr (onların ionları) onun özlülüynə kəskin təsir göstərir. Məsələn, Z.A.Roqovina və başqa tədqiqatçıların göstərdikləri jelatin məhluluna əlavə edilmiş kalsium duzları onun özlülüynü kəskin sürətdə artırır və bəzi hallarda sistem gel halına keçir. Müəlliflər hesab edirlər ki, təsvir olunan hadisə polimer zəncirlərinin makromolekullarının kənar qruplarının kalsium birləşmələri ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində bir-biriləri ilə birləşərək (bir-birlərinə tikilərək) böyük ölçülü aqreqatlar və ya həll olmayan torşəkilli strukturların yaranması ilə əlaqədardır. Kargin və əməkdaşları göstərmişlər ki, kiçikmolekullu birləşmələri məhluldan kənar etdikdən sonra müşahidə olunan bu anomallıqlar aradan qalxır.

Polimer məhlullarında makromolekulların diffuziya əmsalı çox kiçik olduğundan strukturun formalaşması uzun müddət davam edir və ona görə də elmi-tədqiqat işlərində əksər hallarda onların durulmuş məhlulları tədqiqat obyektı olurlar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, sənayədə polimerlərin qatı məhlullarından istifadə olunduğundan yuxarıda sadalanan faktorlar böyük əhəmiyyət kəsb edirlər.

Bəzi hallarda yüksəkmolekullu birləşmələrin həllolma qabiliyyətlərinin verilmiş sabit temperaturda polimerin miqdarından asılı olaraq artması müşahidə olunur. Bu polimerlərin polidispersliyi ilə əlaqədardır. Eyni bir həlledicidə polimerin kiçikmolekullu fraksiyaları qeyri-məhdud yüksəkmolekullu fraksiyaları ilə məhdud həll olurlar.

Ona görə polimeri hər hansı həlledicidə həll etdikdə əvvəl onun bir hissəsi - kiçikmolekullu fraksiyaları həll olur və polimerin miqdarını artırıqda məhz bu fraksiyaların hesabına həllolma qabiliyyəti artır. Molekul çəkisinə görə bircins (monodispers) polimeri həll etdikdə isə həllolma qabiliyyətinin konsentrasiyadan aşkar asılılığı müşahidə olunur.

## § 18.2. Polimerlərin şişməsi və həll olması

Adi kiçikmolekullu mayələrin bir-birində həll olması ilə polimerlərin həll olması arasında mövcud olan məlum oxşarlıqla yanaşı, onları makromolekulların ölçülərinin çox böyük olması ilə əlaqədar fərqləndirən cəhətlər də vardır. Makromolekulun diffuziya sürəti həlledicinin kiçik molekullarının diffuziya sürətindən çox kiçik olduğundan həlledici molekulları polimer fazasına daha asanlıqla nüfuz edir. Həlledicinin kiçik molekulları polimerin müəyyən qədər əyilmiş zəncirinin monomerləri arasındakı «boş» yerlərə keçərək əvvəl makromolekulun ayrı-ayrı hissələrini, sonra isə onların özlərini bir-birindən aralayır. Həcmnin böyüməsi ilə müşayiət olunan bu proses şişmə adlanır. Şişmə prosesi adi mayələrin bir-birləri ilə qarışmasından fərqli olaraq birtərəfli baş verir, polimer molekulları həlledicinin kiçik molekullarını udduqları halda, onlar maye fazasına keçməyə macal tapmırlar. Yalnız polimer molekullarının zəncirləri bir-birlərindən kifayət qədər aralandıqdan sonra onlar həlledici fazasına nüfuz edirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, şişmə prosesi həlledicinin molekullarının polimer molekulları tərəfindən udulması və zəncirlərin bir-birlərindən aralanması ilə yanaşı, eyni zamanda polimerin strukturunun dəyişməsi ilə əlaqədar bir prosesdir. Beləliklə, şişmiş polimer kiçikmolekullu mayenin polimerdəki məhlulu deməkdir (məhlulda miqdarı az olan komponent həll olan, çox olan komponent isə həlledici adlanır). Polimerlərin kiçik molekullu mayələrlə qarşılıqlı təsirdə olaraq onları udmaq mərhələsi ilə məhdudlaşan, özbaşına həllolmayan prosesi məhdud şişmə prosesi adlanır. Bu zaman sistemdə birgə mövcud olan iki faza - kiçikmolekullu mayenin polimerdə məhlulu və təmiz həlledici fazası yaranır (əgər polimer verilmiş həlledicidə tam həll olursa). Bu fazalar bir-birləri ilə görünən sərhəddə aralanmış halda tarazlıqda olurlar.

Xətti və tikişli quruluşa malik polimerlərin məhdud şişmə prosesləri bir-birindən fərqli olur. Xətti polimerlər üçün bu proses adi mayələrin bir-birləri

ilə qarışmasına bənzəyir müəyyən şəraitdə (temperatur, konsentrasiya və s.) məhdud şişmə qeyri-məhdud şişmə ilə, yəni həllolma ilə nəticələnə bilər.

Qeyd olunanlar onunla izah oluna bilər ki, polimer molekullarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjisi onların həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsir enerjisindən böyük olduğu hallarda polimer zəncirləri bir-birindən tam aralana bilmirlər və məhdud şişmə baş verir. Lakin temperaturu artırıqda zəncirvari molekullar arasındakı rabitələr pozulur, onlar bir-birindən aralanaraq həllediciyə nüfuz edir və polimer həll olur.

Əgər polimerdə kimyəvi rabitələrdən yaranmış faza toru varsa, onun makromolekul zəncirləri polimerin dağılma temperaturundan kiçik heç bir temperaturda bir-birindən aralana bilmirlər, yəni polimer həll ola bilmir və yalnız məhdud şişmə prosesinə məruz qalır.

Beləliklə, polimerin həllolma prosesini dörd mərhələyə bölmək olar:

1) Sistem heterogendir – polimer və kiçik molekullu həlledici fazaları mövcuddur.

2) Sistem heterogendir – fazanın biri kiçik molekullu mayenin polimerdəki məhlulu (şişmiş polimer), digəri isə kiçik molekullu mayedir.

3) Sistem heterogendir – fazanın biri kiçik molekullu mayenin polimerdəki məhlulu, digəri isə polimerin bu mayedəki məhluludur.

4) Nəhayət, sistem homogendir – makromolekulların kiçik molekullu mayeyə diffuziya etməsi nəticəsində hər iki faza eyniləşmişdir.

Termodinamikaya görə polimerlərin özbaşına həll olması Gibbs sərbəst enerjisinin ( $G$ ) azalması ilə müşayiət olunur və bu dəyişmə

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18.1)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada  $\Delta H$  – entalpiyanın dəyişməsi,  $\Delta S$  – entropiyanın dəyişməsi,  $T$  – mütləq temperaturdur. Ona görə sabit temperaturda həllolma prosesi entalpiyanın azalması ( $\Delta H < 0$ ) və ya entropiyanın artması ( $\Delta S > 0$ ) nəticəsində baş verir. Polyar polimerlərin qeyri-polyar həlledicilərdə həllolması istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur ( $\Delta H < 0$ ).

Həllolma prosesində istiliyin ayrılması, əsasən, həlledicinin molekullarının makromolekullarla qarşılıqlı təsirdə olaraq solvat təbəqələri əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır. Bu molekullararası qüvvələr polyar polimerlərdə və polyar həlledicilərdə böyük olur (xüsusən də polimer molekulunda hidrogen rabitəsi yarada bilən  $OH$ ,  $COOH$ ,  $NH_2$  və s. qruplar olduqda).

Həlledici molekulları ilə polimer zəncirləri arasında möhkəm rabitənin yaranması

$$E_{12} > \frac{E_{11} + E_{22}}{2} \quad \text{və ya} \quad 2E_{12} > E_{11} + E_{22} \quad (18.2)$$

şərtləri ödəndikdə mümkün olur. Burada  $E_{11}$ ,  $E_{12}$  və  $E_{22}$  uyğun olaraq iki həlledici molekulu, həlledici molekulu ilə polimer makromolekulu və iki makromolekul arasındakı qarşılıqlı gəsir enerjiləridir.

Beləliklə, solvat təbəqələrinin yaranması istilik şəklində müəyyən miqdarda enerjinin ayrılması ilə müşayiət olunur.

Molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələrinin təsiri həlledicinin polyar molekullarının, polimer molekulu ilə rabitə yaratması ilə bitməyərək solvat təbəqəsində həlledicinin molekullarının sıxılması nəticəsində onların daha sıx qablaşmasına gətirib çıxarır. Ona görə də solvat təbəqəsindəki həlledici molekullarının bir sıra xarakterik xüsusiyyətləri onları makromolekuldan nisbətən uzaqda yerləşən molekullardan fərqləndirir. Məsələn, solvat (hidrat) təbəqəsindəki həlledici kiçik buxar təzyiqinə, kiçik həllolma qabiliyyətinə, böyük sıxlığa, kiçik dielektrik nüfuzluğuna və s. görə onu həcmdəki sudan fərqləndirən xassələrə malikdir. Qeyd edək ki, bu xassələrdən istənilən biri solvatlaşma dərəcəsini, yəni polimerin hər bir molekulunun yaratdığı solvat təbəqəsindəki həlledici molekullarının sayının təyin edilməsi metodunun əsasını təşkil edə bilər. Lakin bu metodlardan ən yaxşısı birbaşa metod sayılan solvatlaşma zamanı ayrılan istiliyin bilavasitə təyin edilməsi metodudur.

Müəyyən edilmişdir ki, 1 q suyun müxtəlif maddələrlə bağlanması zamanı təqribən eyni miqdarda istilik (~80 kal) ayrılır. Bu kəmiyyət suyun kristallaşma istiliyinə çox yaxındır (~85 kal/q). Bu onu göstərir ki, solvat təbəqəsindəki su həcmdəki suya nisbətən daha böyük nizama malikdir və uyğun olaraq onun yürüklüyü daha kiçikdir. Bunun nəticəsində uyğun dipol molekullarının xarici dəyişən elektrik sahəsində istiqamətlənməsi zəifləyir və bununla əlaqədar dielektrik nüfuzluğu azalır.

Çoxlu sayda polimerlərin və kiçik molekullu birləşmələrin müxtəlif həlledicilərdə solvatlaşma dərəcəsinin tədqiqi göstərir ki, solvatlaşmanı polyar qrupa və ya monomərə aid edərək hesablasaq polimerlərin solvatlaşması ilə kiçikmolekullu birləşmələrin solvatlaşması arasında bir o qədər də fərq yoxdur.

Solvat təbəqəsində polimerlə həlledici arasında yaranan rabitənin möhkəmliyinə baxmayaraq solvatlaşma mərkəzi ilə bağlı olan həlledici molekulları vaxtaşırı solvat təbəqəsindən qoparaq uzaqlaşsalar, onların yerini isə digər həlledici molekulları tuturlar və beləliklə, müəyyən bir çevik statsitik tarazlıq halı yaranır. Bu mənada həlledici molekullarının sərbəst və «bağlı» molekullara ayrılması şərtidir.

Brensted, molekullararası qüvvələrin cəminin çox böyük olduğunu nəzərə alaraq ( $E_{22} \gg E_{12}$ ) polimerin həll olmasına onun iki faza arasında paylanması prosesi kimi baxaraq bu prosesə paylanma qanununu tətbiq etmişdir:

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{-\frac{U_1 - U_2}{RT}} \quad (18.3)$$

Burada  $C_1$  və  $C_2$  - polimerin uyğun olaraq duru və qatı (şişmiş polimerdə) məhlulundakı konsentrasiyaları,  $\Delta U = U_1 - U_2$  - polimerin çöküntüdə və məhluldakı daxili enerjilərinin fərqi, başqa sözlə, polimerin bir fazadan digərinə keçməsi zamanı daxili enerjisinin dəyişməsidir. Brenstedə görə belə keçid (həllolma) yalnız  $U_1 < U_2$ , yəni  $\Delta U < 0$  olduqda mümkündür. Makromolekulları sərt çubuqlar kimi qəbul edərək o hesab etmişdir ki, bu sərt zəncirlərin bir fazadan digər fazaya keçidi zamanı daxili enerjisinin dəyişməsi



onların ayrı-ayrı manqalarının daxili enerjilərinin artımlarının additiv cəminə bərabərdir və makromolekullarda bu manqaların sayı çox olduğundan  $\Delta U$ -nun mütləq qiyməti çox böyük,  $C_1/C_2$  nisbəti isə çox kiçik olmalıdır, yəni polimer heç bir həlledicidə həll olmamalıdır. Lakin bu deyilənlər praktiki müşahidələrə ziddir, polimerlər bəzi həlledicilərdə və müəyyən termodinamik şəraitdə yaxşı həll olurlar.

Maddənin öz-özünə həllolma (həlledicidə səpilmə) qabiliyyəti ölçüsünün daxili enerjinin dəyişməsi deyil, sərbəst Gibbs enerjisinin dəyişməsi olduğunu nəzərə alaraq qeyd etmək lazımdır ki, manqaların enerjisinin effektivliyi yalnız sərt çubuqvari makromolekullar üçün doğrudur. Bu halda hər biri  $n$  manqadan ibarət olan iki makromolekulu bir-birindən ayırmaq üçün sərf olunan enerji, doğrudan da, iki qonşu manqanı bir-birindən ayırmaq üçün sərf olunan enerjiden  $n$  dəfə böyük olacaqdır. Daha sonra qeyd edək ki, belə additivlik olan halda həllolmanın inteqral sıxlığı duru məhlullarda qatı məhlullara nisbətən daha böyük qiymət alacaqdır. Çünki bu nöqtəyi-nəzərdən duru məhlulda daha çox makromolekul zənciri bir-birindən aralanacaqdır. Aydınır ki, bu nöqtəyi-nəzərdən həllolma istiliyi eyni zamanda polimerin molekulyar kütləsindən də asılı olmalıdır. Lakin V.A.Kargin və A.A.Tager bir sıra polimerlərin həllolmasını tədqiq edərək göstərdilər ki, konsentrasiyanı 10-20 dəfə, molekul kütləsini isə 2 dəfə dəyişdirdikdə belə həllolma istiliyi dəyişmişdir. Həllolma istiliyinin polimerin konsentrasiyasından və molekulyar kütləsindən asılı olmaması göstərir ki, həllolma zamanı makromolekul zəncirləri bir-birindən bütün zəncir boyu eyni zamanda aralanmayıb, tədricən aralanırlar, yəni bu proses polimer ərintilərinin axması zamanı olduğu kimi tədricən monomer və monomerlər qrupu şəklində baş verir.

Əgər bir yerdə iki zəncir arasında əlaqə qırılırsa, digər yerdə bu əlaqə (rabitə) saxlanılır və polimer molekulu özünü müəyyən (məlum) dərəcədə çoxlu sayda hər biri üçün  $E_{22}$ -dən çox az olan kiçik molekullar kimi aparır. Məhz bu səbəbdən həllolma istiliyi (enerjisi) makromolekulun ölçüsü ilə deyil, onun qeyri-asılı hissələrinin bir-birindən aralanması ilə müəyyən olunur. Bu mülahizələr çoxlu sayda təcrübələrdən alınan nəticələrdə təsdiq olunur. Məsələn, göstərilmişdir ki, bir çox polimerlər öz monomerində istilik effekti olmadan həll olurlar.

$$E_{11} = E_{22} = E_{12} \quad (18.4)$$

$$Q = E_{11} + E_{22} - 2E_{12}$$

Yuxarıda qeyd olunanlar onunla əlaqədardır ki, makromolekulun zəncirləri mütəhərrikdir (çevikdir), onun monomerləri müəyyən mənada bir-birindən asılı deyillər və ona görə bir makromolekulun monomerinin yaxın ətrafında ikinci polimerin analoji molekulu monomerinin və ya «sərbəst» molekulu olmasının energetik nöqtəyi-nəzərdən heç bir fərqi yoxdur.

Sıfır və ya mənfi istilik effekti ilə ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) müşayiət olunan həllolmanı yalnız entropiyanın artması ilə izah etmək olar.

Həllolmanın ideal entropiyası üçün ( $\Delta S_{id.həl}$ ) statistik təhlil aşağıdakı ifadəyə (1 mol məhlul üçün) gətirib çıxarır:

$$\Delta S_{id.həl} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (18.5)$$

Burada  $N_1$  və  $N_2$  - həlledicinin və polimerin məhluldakı molyar payları,  $R$  – universal qaz sabitidir.

Həllolmanın real entropiyası isə həllolmanın entalpiyası və sərbəst Gibbs enerjisi təcrübədən məlum olduqda

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (18.6)$$

düsturu vasitəsilə hesablanı bilər. Həllolmanın entalpiyası kalorimetrik metodlarla, sərbəst enerji isə təmiz həlledicinin və məhlulun buxar təzyiqlərinin təcrübə qiymətlərini bilməklə aşağıdakı ifadələrdən tapıla bilər.

Sərt zəncirlərə malik poliar polimerlərdə (polivinilsəpirt, zülallar və s.) isə zəncirlərin mümkün olan konformasialarının sayı kəskin azalır və entropiyanın qiyməti ideal qiymətinə yaxınlaşır. Ona görə də bu cür polimerlərin həllolmasında əsas rolu entropiya faktoru yox, energetik faktor oynayır. Müxtəlif polimerlərin müxtəlif həlledicilərdə həll olduqda mövcud olan istilik effektləri cədvəl 18.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 18.1.

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Həllolmanın xarakteri	Misallar
<0	$\geq 0$	<0	Ekzotermik	Nitrosellüloza-sikloheksan
<0	<0	<0*	Ekzotermik	Albumin-su
=0	>0	<0	Atermik	Poliizobutilen-izooktan
>0	>0	<0**	Endotermik	Təbii kauçuk-toluol

\* -  $\Delta H > T \Delta S$  olduqda

\*\* -  $\Delta H < T \Delta S$  olduqda

$\Delta H$ ,  $\Delta S$  və  $\Delta G$  kəmiyyətlərinin sıfırdan kiçik olduğu halda entropiyanın azalması (cədvəl 1, ikinci hal) yalnız solvat təbəqələrinin əmələ gəlməsinə, yəni həlledicinin udulmasının ilkin mərhələsinə aid edilməlidir. Bunun səbəbi ondan ibarətdir ki, həlledicinin solvat təbəqəsindəki yürüklüyünü itirmiş molekulları həllolmaya qədər nisbətən az sayda yolla düzülüşmüş olurlar. Sərt, sıx qablaşmış zəncirlərdə  $\Delta H$ ;  $\Delta S < 0$  olur, lakin  $\Delta S_{id}$ -dən çox az fərqlənirlər. Atermik məhlullarda ( $\Delta H = 0$ )  $\Delta S$ -in qiyməti makromolekulun mütəhərrikiyinin kəmiyyətcə qiymətləndirmək üçün istifadə oluna bilər.

Əksər polimerlərin həllolma qabiliyyətlərinin  $\Delta G$ -nin qiymətindən kəskin asılı olması nəticəsində böyük molekulyar kütləyə malik olan polimerlər bu və ya digər həlledicidə ya həll olurlar, ya da heç həll olmurlar.

### § 18.3. Polimerlərin duru məhlulları

Polimerlərin duru məhlullarının xarakterik xüsusiyyətlərindən biri onların çox böyük özlülüyə malik olmalarıdır. Məsələn, təbii kauçukun benzoldakı 1%-li məhlulunun özlülüyü benzolun özlülüyündən təqribən 18 dəfə böyükdür. Əvvəllər bir sıra alimlər hesab edirdilər ki, polimer məhlulunun özlülüyünün belə böyük qiymətlər alması həlledici molekullarının misellərin ətrafında yaratdığı böyük solvat təbəqələri ilə əlaqədardır.

Lakin əvvəllər qeyd etdiyimiz kimi, təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, polimer məhlullarında misellər və polisolvat təbəqələri yoxdur. Polimerlərin duru məhlullarının öz təbiəti haqqında mövcud olan müasir təsəvvürlər makromolekulun məhluldakı hidrodinamik xassələrinə, yəni onun məhluldakı hərəkətinə əsaslanmışdır. Makromolekul məhlulda həllediciyə nisbətən irəliləmə hərəkətində ola bilər. Bu hərəkət xaotik (brəun hərəkəti), istiqamətlənmiş (diffuziya) və ya mərkəzdənqaçma sahəsindəki (sedimentasiya) hərəkət ola bilər. Laminar axında verilmiş sürət qradiyentində makromolekulun müxtəlif hissələri onların sürətli və ya yavaş axın oblastında olmalarından asılı olaraq müxtəlif sürətlə yerlərini dəyişəcəklər. Nəticədə makromolekula onu maye selində fırlanmağa məcbur edən cüt qüvvə təsir edəcəkdir.

Makromolekul maye selində fırlanıqda və yerini dəyişdikdə (irəliləmə hərəkəti) onun seqmentlərinin həlledici molekulları ilə sürtünməsi baş verir və bu işə təmiz həllediciyə nisbətən məhlulun özlülüyünün artmasında özünü göstərir. Özlülüyün ayrı-ayrı makromolekullarının fırlanması nəticəsində artması xarakterik özlülüyün gətirilmiş özlülüyün konsentrasiyasının ekstrapolyasiyadan alınan özlülüyün qiyməti ilə xarakterizə olunur.

Duru polimer məhlullarında uzun mütəhərrik makromolekul yumaq konformasiyasını alır. Bəzi alimlərin fikrincə yumağın quruluşu elədir ki, həlledici molekulları onun daxilinə sərbəst daxil olaraq keçə bilər. Bu o deməkdir ki, mühitin hərəkəti makromolekulun seqmentlərinin hərəkətindən asılı deyildir və ya hər bir seqment ətraf mühidə elə sürtünməyə məruz qalır ki, sanki sistemdə başqa seqmentlər yoxdur.

Digər alimlərin fikrincə yumaq konformasiyasını almış makromolekul öz daxilində müəyyən miqdarda həlledici molekulu saxlayır və bu həlledici ilə hərəkət edir. Belə yumaq həlledicinin digər hissəsi üçün nüfuzedilməzdir.

Polimerin məhluldakı müxtəlif konformasiyaları üçün Eynşteynin, Maar-kin, Kunun və Hauvinkin nəzəriyyələrini ümumiləşdirməklə xarakteristik özlülüyün  $[\eta]$  polimerin molekul çəkisindən asılılığı üçün aşağıdakı ifadə alınmışdır:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (18.7)$$

burada  $K$  və  $\alpha$  - polimerlə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirlə müəyyən olunan sabitlərdir. Sərt çubuqvari makromolekullar üçün  $\alpha=2$  qiymətini alır, yəni  $[\eta] \propto M^2$  olur (Mark qanunu). Həlledici üçün nüfuz olunmayan sferik kürelər konformasiyasında olan makromolekullar üçün  $\alpha=0$  qiymətini alır, yəni xarakteristik özlülük molekul kütləsindən asılı olmur. Özündə müəyyən miqdarda həlledici molekullarını saxlayan, lakin həlledicinin digər molekulları üçün

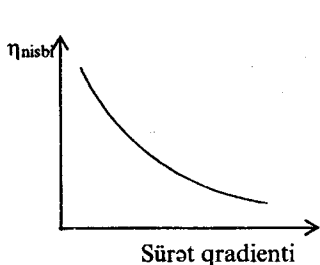
qeyri-şəffaf olan yumaq konformasiyası üçün  $\alpha=0,5$  qiymətini, həlledici üçün tam şəffaf olan yumaq konformasiyası üçün isə  $\alpha=1$  qiymətini alır. Beləliklə, makromolekulun məhluldakı konformasiyasından asılı olaraq ümumiləşmiş (18.7) tənliyindəki  $\alpha$ -parametri 0-dan 2-yə qədər qiymətlər alır.

Duru məhlulların özlülüyü ona tətbiq olunan sürüşmə gərginliyindən və ya sürət qradientindən asılıdır, yəni belə məhlullar özlərini qeyri-Nyuton mayeləri kimi aparırlar (Nyuton mayeləri üçün gərginlik sürət qradienti ilə düz mütənasib olduğundan özlülük dəyişmir).

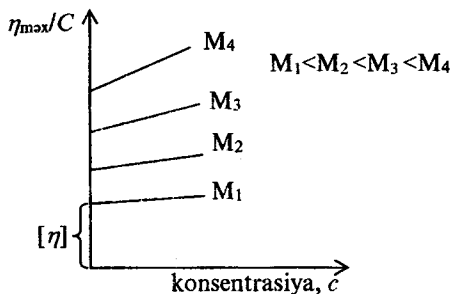
Nyuton qanunlarından kənaraçıxmalar uzanmış (açılmış formalı) kiçikmolekullu birləşmələrdə də müşahidə olunur və bu da molekulların maye seli istiqamətində istiqamətlənməsi (oriyentasiyası) ilə izah olunur. Yəqin ki, polimer məhlullarında özlülük əmsalının sürüşmə gərginliyindən asılılığı da bu hadisə ilə əlaqədardır.

Tətbiq olunmuş gərginliyin təsiri ilə müxtəlif konformasiyalı uzun molekullar düzəlir və maye seli istiqamətində yönəliirlər, lakin onların istiqamətlənməsi istilik hərəkəti nəticəsində pozulur. Ona görə də molekulların istiqamətlənmə dərəcəsi istilik hərəkətinin intensivliyi ilə gərginliyin və ya sürət qradientinin nisbətindən asılıdır.

Sürət qradienti böyüdükcə molekulların istilik hərəkətinin rolu azalır, oriyentasiyanın rolu artır və özlülük azalır. Sabit temperaturda duru məhlullarda istilik hərəkətinin intensivliyi daha böyük olur və ona görə də sürət qradienti artdıqca özlülüynün azalması effekti oriyentasiya effekti böyük olan qatı məhlullarda özünü daha çox biruzə verir. Makromolekullar tam oriyentasiya olunduqdan sonra özlülüynün dəyişməsi dayanır (şəkil 18.1).



Şəkil 18.1



Şəkil 18.2

Polimerlərin duru məhlullarının özlülüynü makromolekulun molekulyar kütləsindən və formasından güclü asılıdır. (18.7) tənliyindən göründüyü kimi

polimerin molyar kütləsi artdıqca xarakteristik özlülük artır, yəni  $\frac{\eta_{\max}}{C} = f(C)$

düz xəttinin ordinat oxundan kəsdiyi parça artır (şəkil 18.2). Bu düz xəttini meyl bucağı da polimerin molekul kütləsi artdıqca artır. Təcrübə nəticələrinin təhlili göstərir ki, bu bucağın tangensi xarakteristik özlülüynün  $[\eta]$  kvadratı ilə düz mütənasibdir. Onda  $\eta_{\max}/C$  üçün yaza bilərik:

$$\frac{\eta_{\max}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (18.8)$$

$K'$  – polimerin həlledici ilə qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən sabitdir.

Xarakteristik özlülüyün qiyməti və  $\eta_{\max}/C$  düz xəttinin meyl bucağı həlledicinin təbitəindən də asılıdır. Bu onunla bağlıdır ki, müxtəlif həlledicilərdə yumaqlar müxtəlif ölçülərdə olurlar: yaxşı (polimerin həllediciyə termodinamik hərisliyi böyük olan) həlledicidə yumaqlar daha çox şişirlər, onların ölçüsü artır və uyğun olaraq  $[\eta]$  artır.

Deyilənlər yalnız mütəhərrik makromolekulları olan polimerlərə aid edilə bilər. Sərt makromolekullar praktiki olaraq bütün həlledicilərdə yumaq konformasiyasını ala bilmirlər və onların ölçüləri və formaları yaxın olur. Ona görə sərt makromolekullu polimer məhlullarında eyni polimerin müxtəlif həlledicilərdəki xarakteristik özlülükləri bir-birinə çox yaxın olur.

#### § 18.4. Polimerlərin qatı məhlulları

Polimer məhlullarında konsentrasiya artdıqca makromolekullar arasındakı məsafə azalır və onların xaotik hərəkəti zamanı qarşılıqlı toqquşmaları nəticəsində assosiatların və molekulyar torların yaranma ehtimalı artır. Beləliklə, makromolekulları nisbətən sərbəst hərəkət edə bilən və strukturu olmayan sistem (məhlul) strukturlaşır.

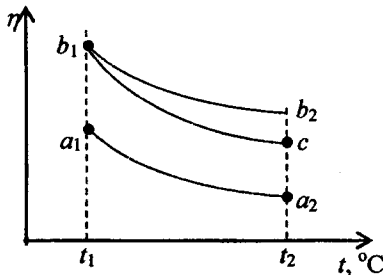
Məhlul qatılaşdıqca (qeyd edək ki, konsentrasiyası 1 q/100 ml-dən böyük olan məhlullar qatı məhlullar hesab olunurlar) molekullar daha möhkəm birləşirlər və bununla da onların bir-birlərinə nisbətən yerdəyişmələri çətinləşir. Buna görə də qatı məhlullar böyük özlülüyə malikdirlər və onların özlülüyü konsentrasiyanın çox kiçik artımlarında belə sürətlə artır. Bu zaman mütləq özlülüynün ( $\eta_{\text{müt}}$ ), nisbi özlülüynün ( $\eta_{\text{nisbi}}$ ) və məxsusi ( $\eta_{\text{mox}}$ ) özlülüynün konsentrasiyadan asılılıqları düz xətlərlə deyil, əyri xətlərlə ifadə olunurlar. Mütləq özlülüynün qiyməti kiçikmolekullu birləşmələr üçün xarakterik olan qiymətdən (puazın yüzdə birindən) polimerin özünün özlülüynünün qiymətinə qədər ( $\sim 10^{14}$  puaz) artır. Qatı məhlullar Nyuton və Puazeyl qanunlarına tabe olurlar, onların özlülüynü zamandan asılı olaraq dəyişir, məhlulun əmələgəlmə şəraitindən və mexaniki təsirlərdən asılı olur (tikstrotipluq), onun temperaturdan asılılığı isə anomal xarakter daşıyır (histerezis).

Qatı məhlulların axmasının Nyuton qanunundan kənara çıxması onunla ifadə olunur ki, gərginliyin artması ilə özlülük azalır, yəni gərginliklə sürət qradiyenti arasındakı düz mütənəsblik ödənmir. Analoji olaraq Puazeyl qanunundan fərqli olaraq kapilyardan çıxan qatı məhlulun miqdarı ona təsir edən təzyiqlər fərqi ilə düz mütənəsb deyil, daha sürətlə artır. Bu onunla əlaqədardır ki, qatı məhlullarda əmələ gələn torvarı aqreqatlar məhlulun hərəkətinə böyük müqavimət göstərirlər. Məhlulə təsir edən təzyiqlər fərqinin və gərginliyin artması ilə yaranmış struktur tədricən dağılır və özlülüynün azalmasına və kapilyardan çıxan maye səlinin artmasına səbəb olur.

Polimer məhlullarındakı molekulüstü strukturların mayenin axmasına göstərdikləri müqavimət hesabına yaranan əlavə özlülük struktur özlülüüyü ( $\eta_{str}$ ) adlanır.

Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüüyü Nyuton və Puazeyl qanunlarına tabe olan laminar axınla əlaqədar normal özlülüklə ( $\eta_n$ ) struktur özlülüüyünün cəminə bərabər olur:  $\eta = \eta_n + \eta_{str}$ . Temperaturun azalması və konsentrasiyasının artması nəticəsində polimer məhlullarının özlülüüyünün kəskin artması məhz  $\eta_{str}$  ilə əlaqədardır. Polimer məhlullarını qızdırdıqda və durultduqda bu strukturlar dağılır və məhlulun özlülüüyü kəskin azalır.

Qatı polimer məhlullarının özlülüüyünün zamandan asılı olaraq dəyişməsi və histerezis anomaliyası sistemdə tarazlığın yavaş bərpa olunması ilə, başqa sözlə, sistemdə mövcud olan strukturların yaranmasına və dağılmasına müəyyən zaman müddəti (relaksasiya) tələb olunması ilə əlaqədardır. Sistemi hazırladıqdan sonra dərhal ölçülən özlülük kiçik qiymət aldığı halda, zaman keçdikcə müəyyən strukturların yaranması hesabına özlülüüyün qiyməti artır. Qızdırılmaqla alınan məhlul soyudulduqda onun özlülüüyü qızdırılmamış hazırlanan məhlulun özlülüüyündən kiçik olur (şəkil 18.3).



Şəkil 18.3

Əgər əvvəlcədən  $t_2$  temperaturuna qədər qızdırılmış məhlulu dərhal  $t_1$  temperaturuna qədər soyutsaq, onun özlülüüyü  $\eta_2$  qiymətindən  $\eta_1$  qiymətinə qədər artar ( $a_2a_1$  əyrisi), sonra isə sabit  $t_1$  temperaturunda kiçik sürətlə sistemin tarazlıq halına uyğun  $\eta_1$  qiymətinə qədər artar ( $a_1b_1$  əyrisi). Məhlulu  $t_1$  temperaturdan  $t_2$  temperaturuna qədər böyük sürətlə qızdırsaq özlülük kiçik sürətlə  $\eta_2$  qiymətinə qədər azalar ( $b_1b_2$  əyrisi) və sonra sabit  $t_2$  temperaturunda özünün yeni tarazlıq halına uyğun  $\eta_2$  qiymətinə qədər azalır ( $b_2c$  əyrisi). Əgər məhlulu kiçik sürətlə qızdırsaq özlülüüyün azalması  $b_1c$  tarazlıq əyrisi boyu azalardı. Beləliklə,  $a_2a_1b_1$  və  $b_1b_2c$  qeyri-tarazlıq əyriləri uyğun olaraq strukturlaşma və destrukturlaşma proseslərinə uyğun gəlir.

Polimer məhlullarındakı nisbətən möhkəm olmayan (zəif) strukturları sırf mexaniki yolla da dağıtmaq olar. Mexaniki təsir kəsildikdən sonra polimerin təbiətindən, konsentrasiyadan və aşqarların təbiətindən asılı olaraq müəyyən müddətdən sonra məhlulun əvvəlki (ilkin) strukturu və özlülüüyü bərpa olunur. Mexaniki təsirlərin nəticəsində məhlulun strukturunun izotermik olaraq dağılması və bərpa olunması tiksotropiya adlanır.

Polimer məhlullarında strukturun yaranmasına və dağılmasına kənar aşqarlar güclü təsir göstərir. Belə aşqarlara polimerlərin özündə mövcud olan elektrolitləri göstərmək olar.

Əksər hallarda elektrolitlərin təsiri makromolekulların desolvatasiyası ilə əlaqədardır, həlledicinin bir hissəsi aşqarın solvatasiyasına sərf olunur. «Çılpaqlanmış» polimer molekulları bir-biriləri ilə birləşərək müəyyən struktur əmələ gətirir. Bəzi nadir halarda elektrolitlər əksinə, dispersiya olunmuş hissəciklərin əlavə solvatlaşmasına səbəb olur.

### § 18.5. Polimerlərin gəlləri

Polimer məhlullarının strukturlaşma prosesinin sonrakı mərhələsində (konsentrasiya artdıqda) dispers mühitin (həlledicinin) qismən tutulması yox, onun bütöv əhatə olunaraq (tutularaq) tam bir sistemə çevrilməsi— gələmə-gələmə prosesi baş verir. Makromolekullar solvat təbəqələri ilə örtülməmiş «çılpaq» hissələri bir-birləri ilə birləşərək yuvacıqlarında həlledicinin bütün həcmi kifayət qədər möhkəm saxlayan boş (möhkəm olmayan) fəza strukturları və bütün sistem üçün ümumi olan fəza toru yaradırlar. Makromolekul zəncirləri arasında əmələ gələn rabitələrin sayının az olması nəticəsində gələmə-gələmə nəzərə çarpacaq dərəcədə həcmi dəyişməsi və ya istilik effektləri ilə müşayiət olunmur. Gəllərdə konveksiya sellərinin və axıcılığın olmaması onların yuvacıqlarındakı həlledicinin əhəmiyyətli dərəcədə «bağlı» olması və ya həlledici molekullarının immobilizasiya olunması (yürüklüklərinin azalması) ilə əlaqədardır. Gəllərdə həddən çox həlledici (bəzən 99 %-dən çox) olmasına baxmayaraq onlar bərk cisimlər üçün xarakterik olan sürüşmə moduluna, sərtliyə, elastikliyə və mexaniki möhkəmliyə malikdirlər. Bir o qədər də böyük konsentrasiyaya malik olmayan gəllərdə fəza torunun «düyünləri» arasındakı hissələr bir-birlərindən kifayət qədər uzaqda yerləşdiklərindən güclü qarşılıqlı təsirlərdə olmurlar. Bunun nəticəsində çevik (mütəhərrik) polimer zəncirləri xarici qüvvənin təsiri ilə azacıq sıxıldıqda və uzadıqda gel torunda bir-birlərinə görə düzülüşlərini (yerləşmələrini) saxlayaraq asanlıqla öz formalarını dəyişirlər. Buna görə polimer gəlləri yüksək elastiklik xassəsinə malikdirlər.

Temperatur artıqda makromolekulların irəliləmə və rəqsi hərəkətləri güclənir, onlar arasında yaranmış rabitələr qırılır və sistemin sərtliyi azalır. Makromolekulların solvatlaşmamış (çılpaqlanmış) hissələrinin qarşılıqlı cazibəsi hesabına yaranmış zəif rabitələr asanlıqla, hidrogen rabitələri və polyar qruplar arasında yaranmış rabitələr isə çətinliklə qırılırlar. Əgər gəldə polimer zəncirləri bir-birləri ilə kimyəvi rabitələr vasitəsilə birləşmişlərsə (tikilmə, vulkanlaşma və s.) onda rabitələrin qırılması yalnız polimerin destruksiyası zamanı mümkün ola bilər.

Kimyəvi rabitələr olmayan gəlləri (fiziki gəllər) qızdırdıqda müəyyən temperatur intervalında zəncirlərarası rabitələr və fəza toru dağılır və gel əriyir. Qeyd etmək lazımdır ki, eyni effekti sabit temperaturda gələ karbamid, KI, KCNS və s. kimi maddələri lavə etdikdə də müşahidə etmək olar.

Beləliklə, gəllərin bərk cisimlərlə oxşarlığı onlarda fəza torunun olması ilə əlaqədardır. Bu və ya digər səbəbdən fəza toru dağılırsa, sistemdə makromolekulların dönməyən axını baş verir.

Polimer məhlullarında məhlul-gel faza keçidi prosesinə müxtəlif ionlar müxtəlif cür təsir edirlər. Məsələn, zülalların sulu məhlullarında  $\text{SO}_4^{2-}$  və  $\text{Li}^+$  ionları su molekullarının düzülüşünü nizamlayaraq suyun həllolma qabiliyyətini azaldır və bununla da geləmələgəlmə prosesini sürətləndirirlər.  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{K}^+$  ionları isə su molekulların nizamsızlaşdırır, onun həllolma qabiliyyətini yaxşılaşdırır və gelin əriməsini sürətləndirirlər.

Polimer məhlullarında gel-məhlul və məhlul-gel faza keçidləri sistemin xassələrinin temperaturdan geri qalması ilə – histerezis hadisəsi ilə xarakterizə olunurlar. Belə histerezis eyni zamanda gelin özbaşına fazalara ayrılması prosesində də (sinterezis prosesi) özünü biruzə verir. Polimerin həllolma qabiliyyəti azaldıqda (məsələn, onu soyutduqda) fazalara ayrılma başa çatmağa macal tapmır və gel əmələ gəlir. Lakin tarazlıq halı tam fazalara ayrılma halı olduğdan bu proses gel halında da davam edir. Bu zaman həlledici geldən ayrılır (gel «tərləyir»). Analoji olaraq polimer zəncirləri arasında rabitələrin əmələ gəlməsi temperaturun azalmasından geri qalır. Bu səbəbdən məhlulların böyük sürətlə soyudulması geləmələgəlmə prosesini sürətləndirmək əvəzinə onu tormozlayır (ləngidir). Bu zaman temperaturun azalması yuxarı temperaturlarda «macal tapıb» əmələ gəlməyən zəncirlərarası rabitələrin əmələ gəlmə sürətini azaldır.

Axıcılığını itirməsinə və özündə külli miqdarda həlledici saxlamasına baxmayaraq gellər özlərində adi mayelərin bəzi xassələrini saxlayır. Məsələn, kiçikmolekullu hissəciklərin gəldə sərbəst diffuziyası təmiz uyğun həlledicilərdə olduğu kimidir. Lakin gəldə diffuziyanın sürəti həlledicidəkiindən bir qədər kiçikdir və polimerin konsentrasiyası artdıqca daha da kiçilir. Bu, hissəciklərin fəza torunda keçdiyi yolun uzunluğunun böyük olması və sıxılmış hidrat təbəqəsi hesabına onların məxsusi diffuziyasının azalması ilə əlaqədardır. Bütün deyilənlər elektrolitlər gellərin elektrikekçiriciliyinə də aid edilə bilər.

## § 18.6. Gellərin faza halı

Polimer molekullarından təşkil olunmuş fəza torundan və onunla tarazlıqda olan və onun əhatə edib (tutub) saxladığı polimer homoloqların məhlulundan ibarət olan gelin termodinamik halını dəqiq təyin etmək çox çətindir və şərtidir.

Kargin və əməkdaşları bir sıra polimerlərin müxtəlif həlledicilərdə məhlullarının temperatur dəyişdikcə fazalara ayrılma proseslərini tədqiq edərək bu proseslərin döənən proseslər olduğunu və onların hal diaqramlarının bir-birilərində məhdud həll olan iki kiçikmolekullu mayenin hal diaqramlarına oxşar olduqlarını göstərmişlər. Müəlliflər belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, fraksiya tərkibləri müxtəlif olan və fazalara ayrılmanın kritik temperaturu sabit qalan bu iki fazadan ibarət olan məhlul-gel sistemi termodinamik tarazlıqdadırlar. Lakin bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki:

a) sistemdə olan müxtəlif polimerləşmə dərəcəsinə malik polimer homoloqlar əslində, müxtəlif həllolma qabiliyyətlərinə malik müxtəlif maddələrdir və ona görə bu sistem çoxkomponentli sayıla bilər;



b) tarazlıqda olan fazaların birində polimerin yüksək molekul çəkili fraksiyaları, digərində isə kiçik molekul çəkili fraksiyaları miqdarca üstünlük təşkil etdiyindən aydın olur ki, tapılan qanunauyğunluqlar hər bir yüksəkmolekullu komponentin müəyyən həllolma (geləmələgətirmə) temperaturunun və hər bir temperatur üçün verilmiş polimer homoloqun müəyyən şışmə dərəcəsinin olması ilə əlaqədardır.

Kristallik maddələrin öz doymuş məhlulları ilə tarazlıqda olması halından fərqli olaraq polimerlərin yaratdığı sistemin spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, verilmiş temperaturda yüksək molekul çəkili polimer molekullarından təşkil olunmuş faza («qarışıq») özündə müəyyən miqdarda kiçikmolekul çəkili homoloqlarla yanaşı kiçikmolekullu maye molekullarını (həllədiçi molekullarının) da saxlayır. Məsələ burasındadır ki, bu sistemi («qarışıq») bircinsli sistem hesab etmək olarmı? Yoxsa bu sistem yüksək polimerləşmə dərəcəsinə malik olan molekullardan təşkil olunmuş fəza torundan və onu əhatə etdiyi əsasən kiçik molekul çəkili polimer molekullarının məhlulundan ibarət ikifazlı heçrogen sistemdir?

Polimerin həll olduğu mühitin temperaturu və konsentrasiyası dəyişdikdə molekulların istilik hərəkətinin enerjisi ilə makromolekulların, qismən solvatlaşma hesabına zəifləmiş qarşılıqlı təsir enerjisi arasındakı nisbət də dəyişir. Verilmiş sistem üçün xarakterik olan və eyni zamanda entropiya faktoru ilə də bağlı olan müəyyən energetik münasibətlərdə polimerin yüksək molekul çəkili çevik (mütəhərrik) molekulları məhlula keçmə qabiliyyətini itirir, məhlulda olanlar isə bir-birləri ilə müxtəlif sayda hidrogen, dipol və ya digər rabitələr vasitəsilə birləşərək müxtəlif ölçülü aqreqatlar əmələ gətirirlər. Məhlulda ayrı-ayrı asılmış aqreqatlardan təşkil olunmuş sistem (gel məhlul), aydındır ki, tarazlığa ola bilməz. Lakin bəzi hallarda sistemdə müşahidə olunan görünən dayanıqlıq liofob sistemlərdə olduğu kimi üçüncü komponentin udulması ilə müəyyən oluna bilər. Bu üçüncü komponent rolunu polimerin məhlulda molekulyar-dispers halında olan kiçik molekul çəkili fraksiyaları da oynaya bilər.

Kiçik konsentrasiyalarda gel-məhlul əmələ gətirən polimerlər (jelatin, aqar, aqaroza və s.) böyük konsentrasiyalarda gel əmələ gətirirlər. Əmələ gələn gel yalnız gel-strukturunda dağıdan müəyyən deformasiyaedici qüvvənin təsiri altında axıcılıq əldə edə bilər. Bu yalnız onunla izah oluna bilər ki, polimer molekullarının bütöv yeganə aqreqatı öz strukturu ilə bütün sistemi onu əhatə edərək özündə saxlayır.

Kiçik konsentrasiyalarda heç də həmişə gel məhlul əmələ gəlmir. Aqreqasiyaya uğramış polimerin konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində, yəni, bütün sistemi əhatə edən kəsilməz torun əmələ gəlməsi sterik olaraq mümkün olmadıqda və strukturu stabilləşdirə biləcək üçüncü komponent olmadıqda bir-birləri ilə birləşən aqreqatlar məhluldan ayrılaraq gel çöküntüsü əmələ gətirirlər. Bu mənşərə, polimer məhlullarına pis həllədiçi daxil etdikdə makroskopik olaraq müşahidə oluna bilər. Qızdırılmış polimer məhlulunu tədricən soyudaraq ultramikroskopla müşahidə etdikdə temperaturun müəyyən qiymətində polimerin yüksəkmolekul çəkili fraksiyalarının məhluldan ayrılması görünür. Sistemin sonrakı soyuması zamanı ayrılan hissəciklərin sayı azalır, daha yaxşı görünürlər, sonra isə gel çöküntüsü əmələ gəlir. Bu təsəvvürləri

qəbul etsək, müxtəlif cür aqreqasiyaya uğramış sistemlər (gel məhlullar, ikilaylı və gel sistemləri) arasındakı fərq keyfiyyətcə itir.

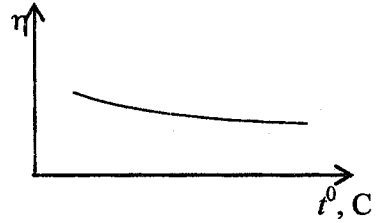
Gellərin faza halı haqqındakı təsəvvürləri təsdiq etmək üçün Lipatov bir-biriləri ilə bağlı polimer molekullarından təşkil olunmuş fəza torunun əmələ gəlməsi və dağılmasının istilik effektini tədqiq edərək göstərmişdir ki, verilmiş sistem üçün xarakterik olan müəyyən bir temperaturdan aşağı və yuxarı temperaturlarda polimerlərin şişmə istilikləri bir-birilərindən kəskin olaraq fərqlənirlər. Lipatov bu temperaturu verilmiş həlledicidə şişmiş polimerdə (əmələ gələn gəldə) fəza torunu əmələ gətirən molekullarası rabitələrin əriməsi temperaturu hesab etmişdi. Şəkil 18.4-də Lipatova görə müxtəlif sistemlər üçün şişmə istiliyinin (gələmələgəlmə istiliyinin) temperaturdan tipik asılılığı göstərilmişdir.

Bu istilik effektlərinin işarəsi və qiymətləri müxtəlif sistemlər üçün müxtəlif olur. Bu şişmənin ümumi istilik effekti solvatlaşma istilik effekti ilə rabitələrin qırılması istilik effektlərinin fərqi ilə əlaqələndirilir. Aşağı temperaturlarda molekullarası rabitələr möhkəmdir, ona görə polimer şişdikdə onlar qırılırlar və polimer zəncirinin yalnız sərbəst atom qrupları solvatlaşır. Bu zaman istilik effekti (istiliyin ayrılması) böyük olur. Rabitələrin ərimə temperaturundan yuxarı temperaturlarda bu rabitələr həlledicinin təsiri ilə qırılırlar və solvatlaşmanın müsbət istilik effekti (istilik ayrılır) rabitələrin mənfi qırılma effektindən (istilik udulur) kiçik olduğundan şişmənin yekun istilik effekti onun aşağı temperaturlardakı qiymətindən kiçik olur.

Rabitələrin ərimə temperaturu oblastının müəyyən qədər enli olması polimer molekullarının polimerləşmə dərəcələrinin onların kimyəvi tərkiblərinin qeyri-bircins olması ilə əlaqədardır.

Qeyd edək ki, gellərin torlu fəza strukturuna malik olmaları və bu strukturların gəlin fiziki-kimyəvi xassələrində həlledici rol oynamaları əksər alimlər tərəfindən qəbul olunur. Karqin və əməkdaşları hesab edirlər ki, gəllərdə dayanıqlı fəza torunun əmələ gəlməsi, bu prosesi mayelərin şüşələşmə prosesinə yaxınlaşdırır. Bu iki proses arasındakı fərq ondan ibarətdir ki, şüşəvari halda çoxlu sayda manqalar (monomerlər) bağlı halda olurlar və bu da onun strukturunun sərt olmasına səbəb olur. Gel halında isə, hətta qatılmış gəllərdə belə rabitələrin sayı bir o qədər də çox olmur, lakin rabitələrin özü möhkəm olur.

Yuxarıda göstərilənlərə əlavə olaraq demək olar ki, amorf polimerlərin şüşə halındakı molekullarası rabitələr möhkəm deyildirlər və şüşələşmə temperaturundan yuxarı temperaturlarda istənilən nöqtədə əmələ gələ və qırılırlar. Şüşələşmə temperaturu isə polimer molekullarının manqalarının və molekullarının (atomlarının) hərəkət xarakterinin dəyişməsinə baxmayaraq I növ faza keçidi deyildir (keçid zamanı istilik effekti olmur). Lakin gəllərdə mövcud olan az sayda molekullarası rabitələr onun spesifik faza halını müəyyən edirlər və gələmələgəlmə prosesi şüşələşmə prosesindən fərqli olaraq I növ faza



Şəkil 18.4

keçicidir, ona görə də bu keçid istilik effekti ilə müşayiət olunmalıdır. Məhlul gel keçidi zamanı istilik effektinin kiçik olması məhz molekullararası rabitə düyünlərinin sayının nisbətən az olması ilə əlaqədardır.

Özbaşına gələmələgəlmə və ya özbaşına gel çöküntüsünün ayrılması prosesləri yalnız polimerlərin gel məhlullarında, yəni termodinamik qeyri-stabil sistemlərdə baş verir. Polimerlərin (jelatin, aqar və s.) məhlullarını sürətlə soyutduqda uzun müddət onların özlülüklərinin artmasını və ultamikroskopik aqreqatların əmələgəlməsini və böyüməsini müşahidə etmək olur. Bu proses istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, gələmələgəlmə aqreqasiya prosesinin son mərhələsi deyildir. Onun davamı hissəciklərin bir-birinə yaxınlaşması və istiqamətlənməsi, yəni sinerezis prosesidir. Dispersiya mühitinin onu əhatə edən gel strukturundan sıxışdırılıb çıxarılmasına, yəni sinerezis prosesinə şişməni yaradan osmotik təzyiq əks təsir göstərir. Polimerin konsentrasiyasının müəyyən qiymətində gəldə bir-birinin əksinə təsir edən qüvvələr – polimer molekullarının qarşılıqlı cazibə qüvvələri və onların yaratdığı osmotik təzyiq bərabərlişir və sistem tarazlıq halına keçir. Bu zaman maye mühidə olan qatı gəllər müəyyən bir həddə qədər şişirlər, duru gəllər isə sinerezisə məruz qalırlar («quruyurlar»).

Sistemdə mövcud olan və relaksasiya proseslərini xeyli ləngidən kənar maddələrin, xüsusi halda polimerin özünün kiçikmolekul çəkili fraksiyalarının olması gəlin tarazlıq halına gəlməsi prosesini çətinləşdirir. Gələmələgəlmənin istilik effektini müşahidə edə bilməyən bir sıra müəlliflər hesab edirlər ki, bu, məhz məhlul-gel faza keçidi temperaturu oblastına böyüdən («yayan») müxtəlif təbiətli aşqarların olması ilə əlaqədardır. Lipatov və Meyerson jelatini öz kiçikmolekul çəkili komponentlərindən və kənar aşqarlardan təmizləyərək alınma üsulundan asılı olmayan həqiqətən tarazlıqda olan müəyyən konsentrasiyanı almışlar. Beləliklə, görüldüyü kimi, polimerlərin (jelatin, aqar və s.) fazalara ayrılarkən tarazlıq halında olan gələmələgətirmə qabiliyyəti sistemin təmizlik kriteriyası ola bilər.

Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, polimer həlledici sistemi istər şişmə prosesində, istərsə də sinerezis prosesində termodinamik tarazlıq halına müəyyən zaman müddəti keçdikdən sonra gəlir. Xarici təsirlərlə tarazlıqdan çıxarılmış sistemdə bu özbaşına proseslər zaman keçdikcə azalan sürətlə baş verir və sərbəst enerjinin ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) azalması ilə müşayiət olunur. Məsələn, temperaturu azaltdıqda və pis həlledici əlavə etdikdə sistem dayanıb tarazlıq halından termodinamik qeyri-tarazlıq halına keçir və onun sərbəst enerjisi artır. Bu zaman əgər polimerin konsentrasiyası kifayət qədər böyükdürsə, gələmələgəlmə ilə nəticələnən aqreqasiya baş verir. Polimerin konsentrasiyası kifayət qədər böyük olmadıqda isə məhlulda əmələ gələn aqreqatlar çökür. Sistemdə baş verən məhz bu keyfiyyət dəyişiklikləri gəlin mexaniki və fiziki xassələrini müəyyən edir. Gəllərin kogeziya (cazibə) qüvvələri ilə osmotik qüvvələrin bir-birini tarazladığı hala uyğun kritik konsentrasiyanın qiymətləri müxtəlif sistemlər üçün müxtəlif olur.

Polimerin osmotik təzyiqi yalnız onun molekulunun bütövlükdə hərəkəti ilə deyil (gəllərdə bu hərəkət yoxdur), eyni zamanda molekulun müxtəlif

hissələrinin, statistik sayı onun qeyri-bircinsliyindən asılı olan seqmentlərinin müstəqil hərəkətləri ilə də təyin olunur. Molekulun çəvikliyi isə öz növbəsində onun strukturundan və mühitin tərkibindən (solvatlama dərəcəsindən) asılıdır. Polimer molekulları arasındakı kogeziya (qarşılıqlı cazibə) qüvvələri isə molekulun formasından, aktiv atom qrupları arasındakı mümkün olan kontaktların sterik sayından və ən başlıcası verilmiş şəraitdə həll olmayan polimer homoloqlarının (fraksiyalarının) konsentrasiyasından asılıdır. Başqa sözlə, sinerezisi yaradan faktorlardan ən başlıcası verilmiş şəraitdə polimerin həll olmayan fraksiyalarının konsentrasiyasıdır.

Beləliklə, sistemin temperaturunun və konsentrasiyasının kritik qiymətlrinə yaxın halında, yəni bir fazlı halında gəlin strukturu möhkəm olmur, sinerizisə meyl az olur və bu sistemlər üçün sürüşmə gərginliyinin minimum qiymətini təyin etmək çətin olur. Əksinə, sistemin yuxarıda sadalanan parametrlərinin qiymətlərinin, onların kritik qiymətlərindən çox fərqli olan halında gəlin strukturu möhkəmlənir və sürüşmə gərginliyinin minimum qiymətini tapmaq mümkün olur. Bu zaman sistemin həcmi güclə əhatə edən və bir-birləri ilə çox az nöqtələrdə zəif rabitələrlə birləşən molekulyar zəncirlər əvəzinə daha çox oriyentasiya olunmuş, sıx struktura malik və bəzən də bir sıra molekulyar dəstələrdən ibarət kvazikristallik hissələrdən ibarət sistem yaranır. Məsələn, Meyer hesab edir ki, dönən gəllərdə fəza torunun yaranması kristallaşmaya oxşar proseslərlə əlaqədardır. Jelatin gəllərini tədqiq edərkən o, belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, kristallaşma prosesində jelatin molekulunun özü bütövlükdə deyil, onun zəncirinin müəyyən hissələri iştirak edir, yerdə qalan hissələri ilə həll olmuş şəkildə yəni solvatlaşmış şəkildə olurlar.

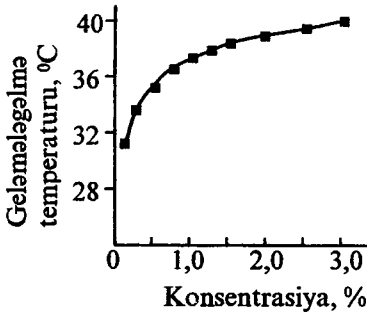
### § 18.7. Gələmələgəlmə nöqtəsi və gəlin ərimə nöqtəsi

Gələmələgəlmə nöqtəsi və ya gel nöqtə ( $T_g$ ) olaraq polimer məhlulunun mayeşəkilli zol fazadan bərkşəkilli gel fazasına keçid temperaturu başa düşülür.

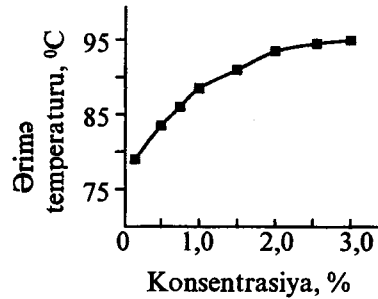
Gəlin reoloji xassələrini modelləşdirərkən model gel nöqtəsi ( $T_g^{model}$ ) daxil edilir. Bu elə temperaturdur ki, məhlulu zol halından başlayaraq soyudarkən bu temperaturdan yuxarıda assosiatlar mövcud olsa da onlar kəsilməz üçölçülü tor əmələ gətirə bilmirlər. Dəqiq desək, verilmiş  $T > T_g^{model}$  temperaturunda assosiat əmələ gətirən polimer molekulları ("bağlı" molekullar) ilə assosiatlaşmada iştirak etməyən polimer molekulları ("sərbəst" molekullar) arasında dinamik tarazlıq mövcuddur.  $T_g^{model}$  nöqtəsindən aşağı temperaturda bu assosiatlar birləşərək bütöv tor (gel) əmələ gətirirlər. Gələmələgəlmə gücü (torun vahid zamanda yaranan rabitələrinin sayı) gəlin soyuma dərəcəsi ( $\Delta T = T_g^{model} - T$ ) ilə mütənəsbdir.

Gel nöqtəni təyin etmək üçün müxtəlif metodlar mövcuddur. Ən kobud üsul şüşə kürəciklərin sedimentasiyasıdır. Zol fazada məhlulun içərisində

yerləşdirilmiş şüşə kürəcik gel fazasında aşağı düşə bilmir. Optik metod ona əsaslanır ki  $T_g$  ətrafında məhlulun məxsusi optik fırlatma qabiliyyəti kəskin dəyişir. Geləmələgəlmə nöqtəsinin təyininin ən dəqiq üsulu elastik sabitlərin ölçülməsidir. Geləmələgəlmə nöqtəsində yaddaş modulu  $G'$  itki modulu  $G''$  ilə üst-üstə düşür. Qeyd edək ki, eyni bir maddə üçün müxtəlif üsullarla ölçülmüş geləmələgəlmə nöqtələri bir qədər fərqli alınır  $T_g^{kürəcik} < T_g^{modul} < T_g^{optik}$ . Şəkil 18.5-də aqarozanın suda məhlulunun elastik modullar metodu ilə təyin edilmiş geləmələgəlmə nöqtəsinin onun konsentrasiyasından asılılıq qrafiki verilmişdir. Göründüyü kimi, konsentrasiyanın 0,1%-dən 3%-ə qədər dəyişməsi gel nöqtəsinin 31°C-dən 40°C-yə qədər dəyişməsinə səbəb olur.

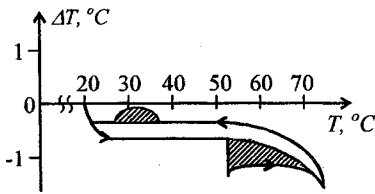


Şəkil 18.5

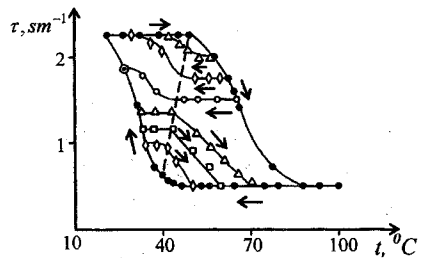


Şəkil 18.6

II növ geli qızdırdıqda o, müəyyən temperaturda yenidən məhlul - zol halına keçir. Bu temperatura gəlin ərimə nöqtəsi deyilir ( $T_m$ ). Gəlin ərimə nöqtəsi və uyğun ərimə entalpiyası gəlin termal tarixindən, yəni hansı sürətlə soyudulmasından, hansı temperaturda və nə qədər müddət saxlanmasından asılıdır. İdentik şərait gözlənilməklə gəlin ərimə nöqtəsinin aqarozanın konsentrasiyasından asılılığı öyrənilmişdir. Bu asılılıq da  $T_g(c)$  asılılığına bənzəyir (şəkil 18.6).  $T_g(c)$  və  $T_m(c)$  asılılıqlarından görünür ki, aqar gelində çox böyük istilik histerezisi mövcuddur. 3%-li aqar üçün gəlin əmələgəlmə nöqtəsi ilə ərimə nöqtəsi arasında 45 °C fərq alınır. Histerezis xassəsi bu və ya başqa dərəcədə bütün gəllərə xasdır. Bundan başqa geləmələgəlmənin entalpiyası da gəlin ərimə entalpiyası ilə üst-üstə düşür. Bunu 2%-li aqarın diferensial termoqramından asanlıqla görmək olar (Şəkil 18.7). Hesablamalar göstərir ki,  $\Delta H_g = 150 \text{ kC/kg}$ ,  $\Delta H_m = 290 \text{ kC/kg}$ . Ərimə və geləmələgəlmə entalpiyaları arasında kəskin fərq bu proseslərin, daha doğrusu, gel üçün cavabdeh olan rabitələrin yaranması və qırılmasının kinetikasi arasındakı fərqlə izah olunur. Ərimə zamanı fəza toru sürətlə dağılır, geləmələgəlmə zamanı isə bu tor tədricən qurulur və istilik effekti sorulur. Həm geləmələgəlmə, həm də gəlin əriməsi üçün Ferri-Eldric tənliyi ödəyir:



Şəkil 18.7



Şəkil 18.8

$$\ln c = \frac{-\Delta H_g}{RT_g} + const \quad (18.9)$$

$$\ln c = \frac{\Delta H_m}{RT_m} + const \quad (18.10)$$

Histerezis təkcə istilik xassələrində yox, digər fiziki xassələrdə müşahidə olunur. Şəkil 18.8 -da müxtəlif qızma və soyuma tsikllərində 2%-li aqarın bulanıqlığının (ışıqsəpmə qabliyyətinin) məhlulun temperaturundan asılılığı verilmişdir. Burada müşahidə olunan  $T_g$  və  $T_m$  şəkil 18.6-dakı ilə demək olar ki, üst-üstə düşür. Qrafikdən həmçinin görünür ki, tam formalaşmamış gəlin erimə nöqtəsi aşağı olur. Qeyd etdik ki, işığın səpilmə intensivliyinin ölçülməsi  $M_i$  nəzəriyyəsinin köməyi ilə gəldəki assosiatların ölçüsünü qiymətləndirməyə imkan verir. 2%-li aqar geli üçün bu qiymət 1 mkm tərtibində alınır.

Həm gələmələgəlmənin entalpiyası, həm də gəlin elastik sabiti eyni molekularası qarşılıqlı təsirlə əlaqədar olduğundan bu kəmiyyətlər arasında bağlılıq olmalıdır. Bu bağlılıq Puradye düsturu ilə verilir

$$\frac{\Delta H_g}{RT^2} = \frac{1}{T} = \frac{d \ln G}{dT}$$

### § 18.8. Gəlin reoloji xassələri

Duru polimer məhlulları üçün məlum olan bütün nəzəri və təcrubi faktlar gəlin zol fazasında özünü doğruldur.

Xarakteristik özlülüyün ( $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / (\eta_0 c)$ ),  $\eta_0$  -təmiz həlledicinin,  $\eta$  - məhlulun özlülüyü,  $c$  - polimerin konsentrasiyasıdır) polimerin molekul kütləsindən asılılığı Mark-Kun-Hauvink qanunu ilə ifadə olunur:

$$[\eta] = KM_\omega^\alpha \quad (18.11)$$

$M_\omega$  - orta molekul kütləsidir. Aqaroza üçün  $K$  və  $\alpha$  sabitlərinin qiymətləri uyğun olaraq 0,07 və 0,72 alınır.  $\alpha$  kəmiyyətinin bu qiyməti göstərir ki, məhlulda aqaroza molekulu ucları arasındakı orta kvadratik məsafə Qauss paylan-

masına tabe olan yumaq şəklindədir.

Müəyyən  $T_C$  temperaturundan yuxarıda məhlulun özlülüyü Arrenius qanununa tabe olur:

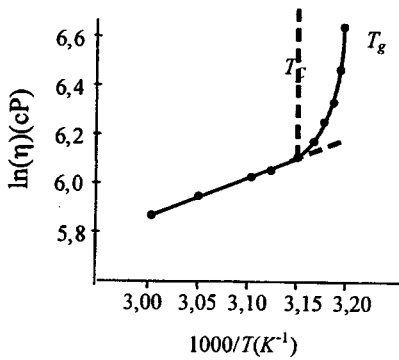
$$\ln[\eta] = \frac{A}{T} + B \quad (18.12)$$

$T_C$  -dən aşağı temperaturda  $[\eta]$  artmağa başlayır (Şəkil 18.19). Asanlıqla görmək olar ki,  $T_C$  assosiatlaşmanın başladığı temperaturdur.  $T > T_C$  aralığında nisbi özlülüynün konsentrasiyadan asılılığı Flori-Haggins qanunu ilə verilir:

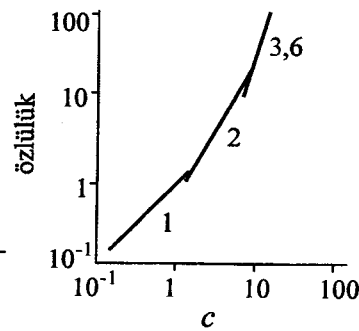
$$\frac{\eta}{\eta_0} = (A_1c + A_2c^2)e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (18.13)$$

$\eta_0$  - təmiz həlledicinin özlülüynü,  $A_1$  və  $A_2$  - verilmiş məhlul üçün sabit kəmiyyətlər,  $E_A$  - özlü axının aktivləşmə enerjisi olub molekulun ölçüsündən asılıdır.

Aqar məhlulu üçün məxsusi özlülüynün konsentrasiyadan asılılıq qrafiki (18.12) düsturunun doğruluğunu təsdiq edir. Yalnız əlavə olaraq böyük konsentrasiyalarda  $A_3C^{3,6}$  həddi meydana çıxır (şəkil 18.20).



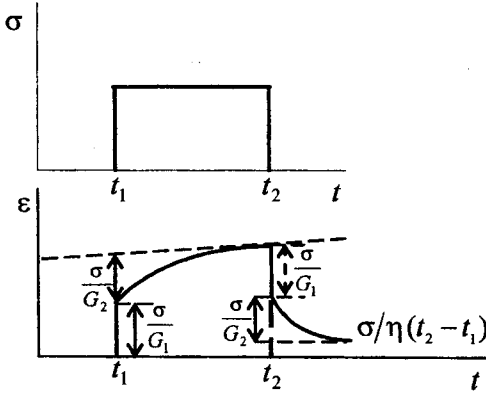
Şəkil 18.19



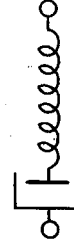
Şəkil 18.20

Məhlul gel halına keçdikdə bir çox polimerlərə xas olan özlü-elastik xassəyə malik olur. Gelə tətbiq olunan mexaniki gərginlik ani Huk deformatsiyasından ( $\sigma/G_1$ ) başqa həm də gecikmiş yavaş yüksəkəlastik ( $\sigma/G_2$ ), daha sonra isə enerji itkisinə səbəb olan axıcılıq yaradır (Şəkil 18.21). Elastik deformatsiya makromolekulların formasının, axıcılıq isə onların qarşılıqlı vəziyyətinin dəyişməsi ilə əlaqədardır.

Gellərin özlü-elastik xassələrini təsvir etmək üçün onlara ardıcıl birləşdirilmiş  $G_1$  elastiklik sabitinə malik yay və  $\eta$  özlülüklü mayədə hərəkət edən porşəndən ibarət sistem kimi baxırlar (Şəkil 18.22). Bu model Maksvel modeli adlanır və gələn mexaniki xassələrini keyfiyyətcə izah etməyə imkan verir.



Şəkil 18.21



Şəkil 18.22

Polimerlərdə olduğu kimi, gəllərdə də deformasiya, tətbiq olunan mexaniki gərginlikdən fazaca geri qalır, yəni gəl

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (18.14)$$

qanunu ilə dəyişən mexaniki gərginlik tətbiq olunduqda, deformasiya

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (18.15)$$

qanunu ilə dəyişir.

Ona görə də

$$\sigma = E^* \varepsilon \quad (18.16)$$

Huk qanununa daxil olan  $E^*$  Yunq modulu kompleks kəmiyyət olub

$$E^* = E' + iE'' \quad (18.17)$$

kimi göstərilə bilər.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (18.18)$$

kəmiyyəti yaddaş modulu,

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = E' \operatorname{tg} \delta \quad (18.19)$$

kəmiyyəti isə isə itki modulu adlanır.

Gəllər üçün təcrübədə  $E$  Yunq modulunu yox,  $G$  sürüşmə modulunu ölçmək daha asandır (şəkil 18.23). Qeyd edək ki, sürüşmə deformasiyası üçün Huk qanunu

$$\sigma = G^* \gamma \quad (18.20)$$

şəkilə yazılır və  $G^*$  sürüşmə modulu da

$$G^* = G' + iG'' \quad (18.21)$$

kimi göstərilir.

Dinamik modul özlülüklə bilavasitə əlaqədardır. Sinusoidal qanunla dəyişən sürüşmə deformasiyası üçün bu əlaqə sadə şəkllə malikdir:

$$G^* = i\omega \gamma^* \quad (18.22)$$

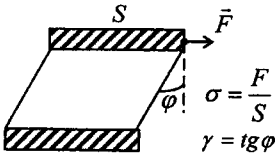


Bu əlaqəni nəzərə aldıqda Maksvell modeli dinamik modullar üçün

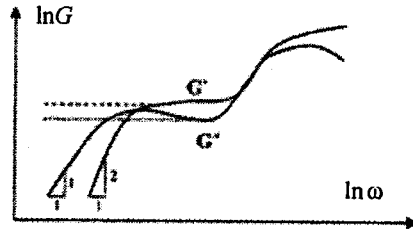
$$G' = G_1 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (18.23)$$

$$G'' = G_1 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (18.24)$$

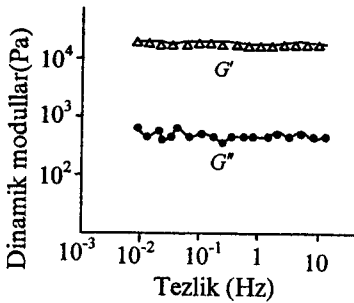
verir. Burada  $\tau = \eta / G_1$  sistemin relaksasiya müddətidir. Dinamik modulların tezlikdən asılılığının tipik forması şəkil 18.24-də göstərilmişdir. Bəzi hallarda bir neçə relaksasiya tezliyi müşahidə olunur ki, bu da gellərdə müxtəlif relaksasiya mexanizmlərinin olduğunu göstərir. Məsələn, 1,5%-li aqar üçün bu kəmiyyətlərin tezlik asılılığı gəlin mexaniki spektri şəkil 18.25-də göstərilmişdir. 0,01 ÷ 10 Hz aralığında yaddaş modulu demək olar ki, sabit qalır, lakin itki modulunun bir neçə dispersiyası müşahidə olunur. Bu xüsusiyyətləri izah etmək üçün Maksvell modelindən fərqli olan daha mürəkkəb modellər təklif olunur ki, bunlarla da müasir polimer fizikası dərslərlərində tanış olmaq olar.



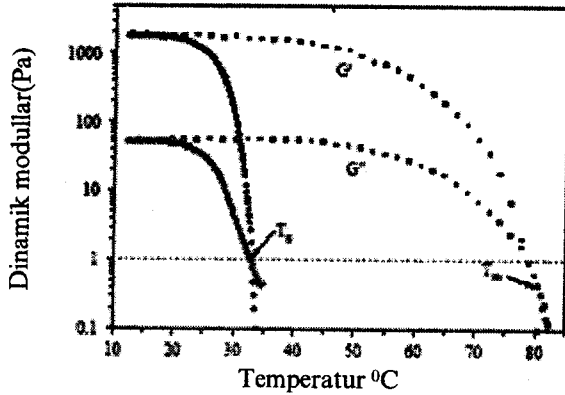
Şəkil 18.23



Şəkil 18.24



Şəkil 18.25



Şəkil 18.26

Şəkil 18.26-da 0,5%-li aqar gəlinin  $G'$  dinamik yaddaş və  $G''$  dinamik itki (özlülük) modullarının qızma və soyuma rejimlərində ( $0,5^\circ\text{C}/\text{dəq}$ ) temperatur asılılığı verilmişdir. Ölçmə 1 rad/s dairəvi tezlikdə və 10 Pa gərginlikdə aparılmışdır. Göründüyü kimi, gel nöqtəsindən çox aşağıda yaddaş modulu itki

moduldan 1-2 tərtib yuxarı olur.

Gel əmələ gələrkən yaranan bispirallar və supraliflər müxtəlif reoloji xassələr göstərir və gelin xassələrinin zaman və temperatur asılılığında onların hər birinin öz nisbi payı var. Qeyd etdik ki, gel nöqtəsindən aşağıdakı polimer molekullarını 2 qrupa bölmək olar: "sərbəst" və "bağlı" (aqrəqatlaşmada iştirak edən) molekullar. Sərbəst molekulların reoloji xassələrə verdiyi pay Rouz modeli ilə verilir.

Rouz nəzəriyyəsinə görə polimer zənciri  $N + 1$  identik kürəciyi birləşdirən  $N$  submolekuldan təşkil olunur. Hər submolekul isə  $q$  sayda monomerdən ibarətdir və submolekulun ucları arasındakı orta kvadratik məsafə Qauss paylanmasına tabe olur. Submolekulların uzunluğunun fluktuasiyaları entropiyanın artmasına səbəb olur ki, bu da alına biləcək konformasiyaların üzərinə məhduddiyyət qoyur. Polimer zənciri həlledici ilə yalnız kürəciklər vasitəsilə qarşılıqlı təsirdə olur. Rouz nəzəriyyəsində kürəciklər axın xətlərini təhrif etmir və dinamik sabitlər üçün aşağıdakı düsturlar alınır:

$$G' = nkT \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (18.25)$$

$$G'' = nkT \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} + \omega \eta_s \quad (18.26)$$

burada  $\eta_s$  - təmiz həlledicinin özlülüyü,

$$\tau_p = \frac{\sigma q \xi_0}{24kT \sin^2 [p\pi/2(N+1)]} \quad (18.27)$$

relaksasiya müddəti,  $\xi_0 = f_0/q$  - monomerik sürtünmə əmsəlidir.  $n$  - vahid həcmdəki polimer molekullarının sayı,  $k$  - Bolsman sabitidir.

Zimm nəzəriyyəsi polimer molekulu ilə məhlulun hidrodinamik qarşılıqlı təsirinə nəzərə alır və onun verdiyi spektr Rouz nəzəriyyəsindəkinə nisbətən bir qədər fərqlidir. Qismən çevik helikoidal makromolekullar üçün verilən nəzəriyyə daha universaldır. Burada Zimm nəzəriyyəsinin verdiyi spektrə ayrıca fırlanma modası əlavə olunur.

$\xi_0$  monomerik sürtünmə əmsəlinin təcrübədə müəyyən olunmuş temperatur asılılığı

$$\xi_0(T) = \xi_{HT} \left( \frac{T_1 - T_2}{T - T_2} \right)^A \quad (18.28)$$

şəklindədir. Burada  $T_1 = 373,15 K$  və  $T_2 = 273,15 K$  dayaq temperaturları,  $\xi_{HT} = \xi_0(T_1)$  - monomerik özlülüyün yuxarı limit qiyməti,  $A$  - kritik indeksdir. Bu düstur relaksasiya spektrinin temperatur artdıqca tezliyin böyük qiymətləri tərəfə sürüşməsinə izah edir.

Bağlı molekulların reoloji xassələrə verdiyi payı 2 hissəyə ayırmaq olar. Birinciyə yalnız klaster əmələ gətirən molekulları aid etmək olar. Bu klasterlər arasında əlaqə yoxdur və onların üçölçülü tor əmələ gətirməsi mümkün deyil.

Bu klasterlərin reoloji xassələrə verdiyi pay qismən mütəhərrik spiralvarı makromolekullar nəzəriyyəsi ilə izah olunur. Bu nəzəriyyə molekulların uçlarını birləşdirən vektorun relaksasiyası ilə bağlı elastik sabitə tezlikdən asılı pay verir.

Bağlı molekulların reoloji xassələrə verdiyi ikinci pay torun yaranması ilə bağlıdır. Əvvəlcə tor yumşaq olur və dinamik modulalara tezlikdən asılı hədd daxil olur. Lakin tor möhkəmləndikcə bu hədd tədricən yox olur. Son nəticədə bütün polimer molekulları assosiatlaşmaya cəlb olunduqda fəza torunun elastiklik modulları öz tarazlıq qiymətlərini alırlar və bu qiymətlər polimerin konsentrasiyasından və gəlin termal tarixindən asılı olur. Dinamik modulların tezlikdən asılı hissəsinin "bağlı" molekulların nisbi payından asılılığı tarazlıq modullarınıninki ilə oxşardır. Bu hissə "bağlı" molekulların sayı artdıqca artır.

Termal tarix Verhalst tipli gələmələgəlmə tənliyi ilə ifadə olunur.  $t$  anında assosiatlaşmaya cəlb olunan polimer molekullarının sayı

$$n_a = \frac{n_a^0 \cdot n}{n_a^0 + (n - n_a^0)e^{-rt}} \quad (18.29)$$

düstürü ilə verilir.  $n$  polimer molekullarının ümumi sayı,  $n_a^0$  - aqreqlaşmada iştirak edən molekulların  $t=0$  anındakı sayıdır.  $r$  - məxsusi assosiatlaşma sürətidir və

$$r(t) = r_{\max} \left( \frac{T_1 - T_2}{T - T_2} \right)^A \left( \frac{T_g - T}{T_g - T_2} \right)^B \quad (T_2 < T < T_g) \quad (18.30)$$

düsturu ilə verilir.  $r_{\max}$  - reaksiyanın maksimal sürəti.  $A$  və  $B$  - kritik əmsallardır.

Gələmələgəlmə tənliyi həm də aqreqlaşmada iştirak etməyən molekulların sayını tapmağa və deməli gələmələgəlmə zamanı hər bir tərtibli assosiatın dinamik modulalara verdiyi payı müəyyənləşdirməyə imkan verir.

### § 18.9. Gəlin tətbiq sahələri

Qeyd etdik ki, unikal xassələrinə görə gəllərdən müxtəlif məqsədlərlə istifadə etmək olar. Onlardan toxuculuq və yeyinti sənayesində, əzcaçılıqda, təbətə və bioloji tədqiqatlarda geniş istifadə olunur.

Aqarı suda qaynadıb məhlulu soyutduqdan sonra möhkəm gəl əmələ gəlir. Məhlulə əvvəlcədən ətriyyət əlavə etməklə yüksək keyfiyyətli qida məhsulu (konfet, marmelad) almaq olar. Balıq yağlarının və acı dərmanların kapsullaşdırılmasında gəldən istifadə olunur. Gəl havanı və rütubəti buraxmadığından dərman maddəsini gəlin içərisində uzun müddət keyfiyyətini itirmədən saxlamaq olar. Gəlin özünü orqanizmə daxil etməklə orqanizmdə olan ağır və radioaktiv metalları adsorbsiya üsulu ilə çıxarmaq olar.

Biopolimerlərin ayrılması üçün istifadə olunan gel filtrasiya prosesində aqar geli əsasında düzəldilən süzgeclərdən (sefaroz) istifadə olunur. Dəniz yosunlarından alınmış digər polisaxarid olan alqinatın hidrogelindən infarkt zamanı ürəyin zədələnən hissəsini əvəz edən süni toxuma kimi istifadə olunur.

Viruslar, mikroorqanizmlər üzərində bioloji tədqiqatlar aparılan zaman qidalandırıcı mühit kimi aqar gelindən istifadə olunur. Bir çox orqanların özü gel şəklində olduğundan gelin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilməsi bioloji proseslərin modelləşdirilməsinə kömək edə bilər.

Son illərdə polielektrolitlərin əmələ gətirdikləri gellər heyvətləndirici xassələr göstərir. Bu gellər anomal dərəcədə şişə çoxlu miqdarda suyu özündə saxlaya bilər. Məsələn 1q poliakril turşusu 1l-ə qədər suyu özündə saxlaya bilər. Belə xassəyə malik olan maddələrə supersorbentlər deyilir. Lakin yüksək dərəcədə şişmiş gel kiçik xarici təsirlə (məsələn, temperaturun, təzyiğin və pH-ın dəyişməsi) öz həcmi kəskin (100 dəfələrlə) azalda bilər. Bu xassəsinə görə bu gellərə həssas gellər deyilir. Həssas gellərdən xarici şəraitə həssas müxtəlif çevricilərin konstruksiyasında, yumşaq manipulyatorların (dərman preparatların orqanizmə dozalaşdırılmış qaydada daxil olunması) düzəldilməsində və dərmanların orqanlara istiqamətlənmiş şəkildə köçürülməsində istifadə olunur.

## XIX FƏSİL. Qazlar və maddənin digər halları

### § 19.1. Maddənin qaz halı

Maddənin qaz halının xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, bu halda hissəciklər (molekullar, atomlar) onların öz həcmindən çox böyük olan həcmdə sərbəst hərəkət edirlər. Molekullar bir-birinə çox yaxınlaşdıqda isə onlar arasında molekullararası qarşılıqlı təsir baş verir. Lakin bu qarşılıqlı təsir zəif olduğundan və kiçik məsafələrdə özünü göstərdiyindən qazların sıxlığı kiçik olur və onlar hədsiz genişlənməyə çalışırlar. Lakin qabın divarları bu genişlənməyə mane olduğundan qazın təzyiqinə məruz qalırlar.

Qazın halı onun temperaturu, təzyiqi və həcmi ilə xarakterizə olunur. Qazın temperaturunun  $0^{\circ}\text{C}$  ( $273,15\text{K}$ ), təzyiqinin  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa olduğu şərait normal şərait adlanır.

Molekullararası qarşılıqlı təsirin zəif olması nəticəsində kiçik təzyiqlərdə və yüksək temperaturlarda bütün qazlar özlərini təqribən eyni aparırlar. Lakin adi temperatur və təzyiqlərdə hər bir qazın öz fərdi xüsusiyyətləri təzahür etməyə başlayır. Qazı təşkil edən hissəciklərin təbiəti ilə əlaqədar olan mühüm fərqlər isə özünü xüsusilə böyük təzyiqlərdə və aşağı temperaturlarda, yəni qazların praktik olaraq texnikada istifadə olunduğu şəraitlərdə büruzə verir. Xarici təzyiqin artması və temperaturun aşağı düşməsi zamanı qazı təşkil edən hissəciklər bir-birinə yaxınlaşır və molekullararası qarşılıqlı təsir daha yüksək dərəcədə özünü göstərir.

Qazın halını xarakterizə etmək üçün adətən Van-der-Vaals tənliyindən istifadə edirlər:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (19.1)$$

Burada  $p$ -təzyiq,  $V$ -molyar həcm,  $T$ -mütləq temperatur,  $R$ -universal qaz sabiti,  $a$  və  $b$  – verilmiş qaz üçün sabit olan kəmiyyətlərdir. Deməli, qazın fərdi xüsusiyyətləri  $a$  və  $b$  sabitləri vasitəsilə nəzərə alınır. Aydındır ki, ideal qazlar üçün  $a=b=0$  olur.

Qaz molekulları arasında cazibə qüvvəsinin təsiri  $\frac{a}{V^2}$  həddi, hissəciklərin həcmi isə  $b$  sabiti vasitəsilə nəzərə alınır.

### § 19.2. Qaz məhlulları

Bəsit maddələrin qaz halında olduğu kimi, qaz məhlullarında da bir-birinə qarışmış maddələrin molekulları arasında zəif qarşılıqlı təsir mövcuddur. Hər iki halda sistemlər üçün molekulların xaotik hərəkət etməsi və müəyyən quruluşun mövcud olması xarakterikdir. Ona görə də adi təzyiqlərdə qaz

məhluluna fiziki qarışıq kimi baxmaq olar. Bu qarışıqda hər bir komponent özünəməxsus fiziki və kimyəvi xassələri büruzə verir.

Qaz qarışığına misal olaraq havanı göstərmək olar. Belə ki, hava bir-birində həll olmuş 78% azot, 21% oksigen, ~1% təsirsiz qazlar, karbon iki oksid, su buxarları və digər aşqarlardan ibarətdir.

Qaz qarışığının ümumi təzyiqi bu qarışığı təşkil edən komponentlərin təzyiqlərinin, yəni persial təzyiqlərin cəminə bərabərdir. Məsələn, havanın ümumi  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa təzyiqindən azotun payına  $101325 \cdot 78/100 = 0,79034 \cdot 10^5$  Pa oksigeninin payına  $101325 \cdot 21/100 = 0,21278 \cdot 10^5$  Pa düşür.

Adi təzyiqlərdə molekullararası qarşılıqlı təsirin çox kiçik olması nəticəsində qazlar bir-birində qeyri-məhdud miqdarda, yəni ixtiyari nisbətlərdə həll ola bilər.

Yüksək təzyiqlərdə, xüsusilə qazın sıxlığı mayenin sıxlığı ilə müqayisə olduqda, qaz məhlulların yaranması həcmnin dəyişməsi və istilik effekti ilə müşayiət olunur. Sıxılmış qazlarda maddələrin həll olunması mexanizimi prinsip etibarlı ilə mayələrdə həll olma mexanizmindən heç nə ilə fərqlənmir. Sıxılmış qazlarda maddələrin həl olması yüksək dərəcədə ola bilər. Belə ki,  $1 \cdot 10^9$  Pa və  $100^\circ\text{C}$  şəraitində azot 10 molyar hissə (%) naftalini həll edir. Sıxılmış qaz məhlulları texnikada bir sıra mineralları sintez etmək üçün istifadə olunur. Məsələn, bəzi duzlarla doldurulmuş sıxılmış su buxarında yüksək temperaturlarda kvarsın həll olunması kütləsi bir neçə kiloqram olan iri kristalların göyərilməsi üçün istifadə edilir.

### § 19.3. Plazma

Maddəni qızdırdıqda o, bərk haldan maye halına, sonra isə maye halından buxar (qaz) halına keçir. Qazı qızdırmaqda davam etsək maddədə əsaslı dəyişikliklər baş verir və o, ionlaşmış qaz halına keçir. Maddənin bu halı plazma adlanır. Plazma halına keçirmək üçün maddənin min və milyonlar dərəcə temperaturlara qədər qızdırmaq tələb olunur. Ümumi halda plazma arası kəsilmədən atomlar, elektronlar, müsbət ionlar və hətta atom nüvələri qarışığından ibarətdir. Temperaturu  $10 \cdot 10^5\text{K}$  olan plazma “soyuq”, temperaturu  $10^6$  tərtibində olan plazma isə “qaynar” plazma adlanır. “Qaynar” plazmada neytral atom yoxdur. Plazma bütövlükdə elektroneytraldır, lakin elektron və ion keçiriciliyinə malikdir.

Yer şəraitində plazma halı ıldırımlarda, qütb parıltısında, elektrik gövsündə, neon və arqon lampalarında, işıqlanan maddələrdə, çırağın və s. əlavə yaranır. Kosmik maddənin, yəni ulduzların, dumanlıqların, ulduzlararası fəzadakı maddənin kütləsi plazma halındadır. Plazmanın nəhəng toplanmaları Günəşin tərkib hissəsini təşkil edir. Kainat miqyasında Yer kütləsinə oxşar, soyuq bərk cisimlərin olması, əslində nadir hadisədir. Plazma maddənin Kainatda ən çox yayılması halı olmaqla yanaşı, həm də praktiki olaraq geniş tətbiq perspektivlərinə malikdir. Məsələn, istilik nüvə reaksiyalarının küllü miqdar enerjisinin ram edilməsi, kimyəvi sintezlərinin aparılması məhz belə

perspektivlərdəndir. Ona görə də plazmanın fiziki və kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Kifayət qədər yüksək temperaturlarda istənilən maddə plazma halında olur. Natriumun, kaliumun və ümumiyyətcə qələvi metalların buxarı plazma halına daha asanlıqla keçir. Adicə alov zəif dərəcədə ionlaşmış olmasına baxmayaraq plazmadır. Günəş sistemində kütləsi Yer kütləsindən 330000 dəfə böyük olan Günəş tamamilə plazmadan təşkil olunmuşdur. Yer atmosferinin ionosfera adlanan yuxarı layları Günəş şüaları tərəfindən ionlaşaraq plazma halında olurlar.

Plazma ilə qaz arasında kəskin sərhəd yoxdur və bir çox hallarda plazma qaz qanunlarına tabe olur. Plazmanın qazlardan fərqli spesifik xüsusiyyətləri ona güclü maqnit sahəsi təsir etdikdə təzahür edir. Qaz molekulları nizamsız hərəkət etdikləri halda plazma hissəciklərinin maqnit sahəsi vasitəsilə nizamlayıb onların requlyar hərəkət etməyə vadar etmək olar. Maqnit sahəsinə gətirilmiş plazmaya maqnitlənmiş plazma deyilir. Adi qazların hissəcikləri bir-biriləri ilə və tutduqları qazın divarları ilə toqquşurlar (qarşılıqlı təsirdə olurlar). Plazmanın hissəciklərinin hərəkəti isə maqnit sahəsi vasitəsilə məhdudlaşdırıla bilər. Bir sözlə, plazmanı maqnit çəpəri vasitəsilə saxlamaq, maqnit porşeni vasitəsilə itələmək və maqnit tutucusunun daxilinə salmaq olar. Maqnit sahəsində plazma hissəcikləri sahə istiqamətindəki sərbəst hərəkətləri (sahə istiqamətində onlara heç bir qüvvə təsir etmir) ilə sahə ətrafındakı fırlanma hərəkətlərinin nisbətindən asılı olaraq vintvari hərəkət edirlər. Bu proses yalnız "qaynar" plazmada baş verir, çünki belə plazmada hissəciklər bir-birilərinin yanından böyük sürətlə keçərkən bir-birilərinə ilişirlər. Belə plazma elektrik cərəyanına praktiki olaraq müqavimət göstərmir və onun elektrikkeçiriciliyi böyük olur.

"Soyuq" plazmada hissəciklərin toqquşması (qarşılıqlı təsiri) maqnit sahəsinin plazmadan süzülüb keçməsinə imkan yaradır.

Qeyd edək ki, temperatur vahidi olaraq plazmada elektron volt (1 elektron volt 11600°C-dir) qəbul olunmuşdur.

"Soyuq" plazmanın temperaturu bir neçə elektron volta bərabərdir (bu temperatur 1000-100000°C-yə ekvivalentdir).

"Qaynar" plazmanın temperaturu isə yüzlərlə elektronvollarla ölçülür (bu temperatur 10<sup>6</sup>C tərtibindədir).

Əgər qaz plazma halına keçməsəydi onu belə yüksək temperaturlara qədər qızdırmaq olmazdı, çünki bu temperaturlara qazın olduğu heç bir qabın divarları dözməzdi. Lakin belə temperaturlarda qaz plazma halına keçir və onu maqnit tutucuları vasitəsilə saxlamaq olur. Müasir fizikanın ən böyük problemlərindən biri məhz "qaynar" plazmanın alınması və saxlanmasıdır. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, maqnit sahəsi vasitəsilə "qaynar" plazmanın hissəciklərinin qabın divarları ilə toqquşmasının və enerji verməsinin qarşısını almaq olar.

Plazmanın saxlanması üçün maneə törədən əsas səbəb plazmada bir çox hallarda mövcud olan dayanıqsızlıqdır (kiçik həyəcanlanmalar nəticəsində yaranan ümumi nizamsızlıq). Dayanıqsızlıq olmadıqda plazmanın saxlanması

heç bir çətinliklə üz-üzə gəlmir və plazmanın hissəcikləri ya toriodal tutucular vasitəsilə qapalı vintvari hərəkətə məruz qalırlar, ya da ki plazma olan qabın oturacaqlarında güclü maqnit sahəsi vasitəsilə yaradılan maqnit tıxacları hesabına qabın divarları ilə toqquşmadan azad olurlar.

Əks halda, dayanıqsızlıq mövcud olduğu halda qabın divarları ilə toqquşan plazma hissəcikləri onun atomlarını vurub çıxarır və plazmanı aşqarlarla çirkləndirir. Ağır aşqar atomları ultrabənövşəyi şüalar şəklində enerji şüalandırırlar və bunun nəticəsində enerji itkisi sürətlə artır, “qaynar” plazma əvəzinə tutucu divarlardan qopan atomlarla dolur.

Günəşin təkində sıxılmış plazmanın temperaturu  $\sim 10^7\text{K}$  tərtibində olur. Belə temperaturlarda atom nüvələri bir-biriləri ilə elə güclü toqquşmalara məruz qalırlar ki, bu toqquşmalar nəticəsində istilik nüvə reaksiyaları baş verir. Bu reaksiyalar zamanı hidrogen heliyuma çevrilir və bu zaman sonsuz böyük miqdarda enerji ayrılır. Məhz, Günəşin şüalandırdığı bu enerji indiyə qədər təbiətdə baş verən bütün prosesləri təmin etmişdir. Günəşin çox böyük kütləyə malik olması və ağırlıq qüvvəsi vasitəsilə güclü sıxılması Günəş hidrogenini adi hidrogendən fərqli olaraq güclü enerji mənbəyinə çevirir. Qeyd edək ki, enerjini çox kiçik sürətlə ayıran hidrogendən fərqli olaraq onun ağır izotonlarını (deyteriyum və tritiyum) çox yüksək temperaturlarda maqnit tutucuları vasitəsilə saxlamaq mümkün olarsa, demək olar ki, istilik nüvə enerjisi problemi həll olmuş olardı.

İstilik nüvə problemi plazma haqqında elmin ən perspektivli və maraqlı problemlərindən biri sayıla bilər. Lakin plazmanın xassələrini öyrənərkən az maraqlı olmayan bir imkan – onun maqnit sahəsi vasitəsilə itələmək imkanı aşkar edilmişdir və 100 km/san sürətilə plazma hissələrini istənilən obyektə göndərən plazma torları yaradılmışdır. Sonralar alimlər elektrik mühərrikinin iş prinsipinə yaxın olan plazma mühərriklərinin yaradılmasının mümkünlüyünü aşkar etmişlər. Burada elektriki keçirən elektrik mühərriklərindəki elektrikkeçirən metaldan çox-çox yüngül olan plazmadır. Plazma selini maqnit sahəsində tormozladıqda elektrik cərəyanı induksə olunur.

Qısa da olsa, plazmanın necə alınmasına baxaq. Qazı plazma halına keçirmək üçün atomlardan elektronların bir hissəsini qopararaq onları ionlara çevirmək lazımdır. Bu hadisə, məlum olduğu kimi ionizasiya adlanır. Təbiətdə və texnikada ionizasiya müxtəlif üsullarla həyata keçirilə bilər:

a) *istilik vasitəsilə ionlaşma*. İstənilən maddənin kifayət qədər yüksək temperaturlara qədər qızdırdıqda o ionlaşır. Bu ionlaşma termik ionlaşma adlanır. Elektronlar atomda zəif bağlıdırlarsa onda onların ionlaşma üçün lazım olan temperatur kiçik olur.

Kainatdakı ulduzlar termik plazmadan təşkil olunmuşlar.

b) *şüalandırma vasitəsilə ionlaşma*. Şüalandırma ilə ionlaşma əsasən seyrəldilmiş qazlarda baş verir. Kifayət qədər böyük sıxlıqlarda (təzyiqlərdə) qaz hissəciklərinin toqquşması nəticəsində ionlaşma daha effektivdir. Belə ionlaşma üsulu astrofizikada daha vacibdir, çünki qaynar ulduzların şüalandırdıqları ultrabənövşəyi şüalar onları əhatə edən qaz dumanlıqları və ulduzlararası qazları ionlaşdırırlar. Qeyd olunduğu kimi Günəş şüaları isə Yerin yuxarı laylarını ionlaşdırır. Bu növ ionlaşma zamanı böyük sıxlıqlarda əks proses- ionlarla



elektronların birləşməsi prosesi (rekombinasiya) baş verir və bu səbəbdən texnikada geniş istifadə olunmur.

c) *elektrik qaz boşalması*. Texnikada və laboratoriyalarda ən geniş tətbiq olunan ionlaşma qaz boşalması ionlaşmasıdır. Buna misal olaraq təbiətdə ildırım, texnikada isə müxtəlif elektrik qığılcımlarını, volta qövsünü və s. qaz boşalması cihazlarını göstərmək olar. Boşalmalarda ionlaşma mexanizmi elektron selinin yaranması ilə əlaqədardır.

Bu proses kimyada zəncirvari reaksiyaların və epidemiyada mikrobların çoxalmasının eynidir.

Plazmanın yaradılması üçün istifadə olunan bu üsullardan başqa bir sıra az əhəmiyyətli üsullar da mövcuddur.

#### § 19.4. Maddənin digər halları

Çox yüksək xarici təzyiqlərdə maddədə əsaslı dəyişikliklər baş verir. Məsələn,  $10^9 - 10^{10}$  Pa tərtibli təzyiqlərdən kristal qəfəsdə atomlar arasındakı məsafələr kiçilir və kimyəvi rabitələr qırılır. Bu zaman maddənin daha sıx kristal quruluşuna uyğun olan yeni rabitələrin əmələ gəlməsi üçün şərait yaranır. Belə polimorf çevrilmələrə yaxşı məlum olan misallar kimi qrafitin almaza, bor nitridin borazona, kvarsın sıxlığı təbii kvarsın sıxlığından 60% çox olan digər modifikasiyaya (stişovid) keçməsinə və s. göstərmək olar. Hal-hazırda belə polimorf çevrilmələrdən texnikada sintetik bərk və ifrat bərk maddələrin alınmasında geniş istifadə edilir.

Yüksək və ifrat yüksək təzyiqlərdə maddənin fiziki xassələri dəyişir. Məsələn, bir çox hallarda adi təzyiqlərdə izolyator olan maddələr (məsələn, kükürd) ifrat yüksək təzyiqdə yarımkeçirici olur.  $2 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{10}$  Pa təzyiqlərdə isə yarımkeçiricilər metal halına keçirlər. Tellurda, yodda, fosforda və bir sıra birləşmələrdə belə keçidlər öyrənilmişdir. Hesablamalar göstərir ki, təzyiğin sonrakı artması bütün maddələri metallaşdırmalıdır. İtterbiumda (Yb) maraqlı çevirmə baş verir:  $2 \cdot 10^9$  Pa təzyiqdə Yb metaldır.  $2 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9$  Pa təzyiqlərdə o, yarımkeçiricidir və  $4 \cdot 10^9$  Pa-an yuxarı təzyiqlərdə yenidən metaldır.

Yüksək və ifrat yüksək təzyiqlərdə maddənin özünü necə aparmasının tədqiq edilməsi bərk cisim fizikasının, geofizikanın, kosmofizikanın və digər elmlərin inkişafı üçün böyük nəzəri əhəmiyyət kəsb edir. Yer kürəsinin böyük təzyiq altında və yüksək temperaturda tədqiqi Yer kürəsinin böyük dərinliklərində və kosmosda baş verən prosesləri bir növ modelləşdirməyə və belə şəraitlərdə maddələrin halını tədqiq etməyə imkan verir.

Maddənin mümkün olan halları, əlbəttə, yuxarıda göstərilənlərlə bitmir. Maddənin təşkil olunması formaları tükənməzdir.

## IV HİSSƏ ATOM NÜVƏSİNİN QURULUŞU VƏ ELEMENTAR ZƏRRƏCİKLƏR

### XX FƏSİL. Atom nüvəsinin quruluşu

#### § 20.1. Nüvənin tərkibi və ölçüləri

Atom müsbət yüklü nüvə və onun ətrafındakı mənfi yüklü elektron örtüyündən ibarətdir. Atom neytral sistem olduğundan nüvənin yükü örtükdəki elektronların yükünə bərabər olmalıdır:  $q=Ze$ . Burada  $Z$  elementin Mendeleevin dövrü sisteminədəki sıra nömrəsidir. Atomun kütləsinin təxminən 99,9%-i nüvədə cəmləşmişdir.

1932-ci ildə neytronun kəşfindən sonra İvanenko və Heyzenberq nüvənin proton-neytron modelini verirlər. Proton- $p$  stabil zərrəcik olub kütləsi elektronun kütləsindən 1836 dəfə böyükdür, yükü isə elektronun yükünün mütləq qiymətinə bərabərdir:  $e=1,610 \cdot 10^{-19}$  Kl. Neytron -  $n$  kütləsi elektronun kütləsindən 1838 dəfə böyük olan neytral və qeyri-stabil zərrəcikdir. Nüvənin yükünü protonlar təyin etdiyindən protonların sayı  $Z$ -ə bərabər olmalıdır. Neytronların sayı isə  $N$  ilə göstərilir. Nüvədəki neytron və protonların cəmi  $A$  ilə işarə edilir və kütlə ədədi adlanır. Simvolik olaraq nüvə  ${}^AZX^A$  işarə edilir.  $A$  və  $Z$  verilərsə nüvənin tərkibi tam məlum olur.  ${}^AZX^A$  simvolikinə uyğun protonu  ${}^1_1p^1$ , neytronu isə  ${}^0_1n^1$  kimi göstərmək olar.

Proton və neytron arasındakı qarşılıqlı təsir güclü qarşılıqlı təsire aid olan nüvə qüvvələridir. Güclü qarşılıqlı təsir məlum dörd fundamental qarşılıqlı təsirlərdən ən intensividir. Nüvə qüvvələrinə görə proton və neytron bir-birlərindən fərqlənir. Əgər nüvədəki neytron və protonların sayı müəyyən bir münasibətdən fərqli olarsa, belə nüvələrdə neytron protona və yaxud proton neytrona çevrilir. Neytronla protonun qarşılıqlı çevrilmələri onlara eyni bir zərrəciyin iki yük halı kimi baxmağa imkan verir. Bu zərrəcik nuklon adlanır və nüvə  $A$  sayda nuklonlardan ibarətdir ifadəsi işlənir.

Protonlarının sayı eyni, kütlə ədədləri isə müxtəlif olan nüvələr izotoplar adlanır. İzotoplar stabil və qeyri-stabil ola bilər. Qeyri-stabil izotoplar nüvə reaksiyaları zamanı alınır. Təbiətdə təsadüf edilən əksər elementlər bir neçə izotopun qarışığından ibarətdir.

Eyni kütlə ədədi  $A$ -ya malik olan nüvələr izobarlar, eyni  $N$  müxtəlif  $Z$ -ə malik nüvələr isə izotonlar adlanır. Hər hansı bir nüvənin protonlarının sayı  $o$  biri nüvənin neytronlarının sayına, neytronlarının sayı isə həmin nüvənin protonlarının sayına bərabər olarsa, belə nüvələr güzgü nüvələr adlanır. Məsələn,  ${}^7_4\text{Be}$  və  ${}^7_3\text{Li}$  nüvələri belə nüvələrə misaldır. Güzgü nüvələr həmçinin izobardır. Nüvədəki proton və neytronların saylarına görə nüvələr cüt-cüt (cüt  $Z$ , cüt  $N$ ) cüt-tək və yaxud tək-cüt (cüt  $Z$ , tək  $N$  və əksinə) və tək-tək (tək  $Z$ , tək  $N$ ) nüvələr adlanır.

Neytron və protonlarının sayı 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 olan nüvələr sehirlili nüvələr adlanır. Sehirlili nüvələr digər nüvələrə nəzərən daha çox dayanıqlıdır.

Nüvəni xarakterizə edən əsas kəmiyyətlərdən biri də onun kütləsidir. Atom kütlə vahidi olaraq karbon atomunun  ${}^6\text{C}^{12}$  kütləsinin 1/12 hissəsi qəbul edilir. Bu kütlə vahidinə unifikasiya edilmiş (vahid şəkildə salınmış) kütlə vahidi deyilir:

$$1 \text{ u. a. k. v.} = (1/12)M(\text{C}^{12}) = 1,6610 \cdot 10^{-27} \text{ kq} = 931 \text{ MeV} \quad (20.1)$$

U. a. k. v. sistemində neytron və protonların kütlələrini yuvarlaşdırırsa, onlar vahidə bərabər olar və ona görə də  $A$ - kütlə ədədi adlanır:

$$m_n = 1,009 \text{ u. a. k. v.}; \quad m_p = 1,007 \text{ u. a. k. v.} \quad (20.2)$$

$$M(A, Z) = Zm_p + Nm_n = Z + N = A$$

Atomların kütlələrini təyin etməkdən ötrü kütlə spektrometrlərindən geniş istifadə edilir.

Birinci yaxınlaşmada nüvənin  $R$  radiuslu küre şəkilində olması fərz edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, bir çox nüvələrin forması sferik formadan kənara çıxır və deformasiyaya malik olur. Belə bir kürenin həcmi nuklonların sayı ilə düz mütənasib olmalıdır:

$$R = r_0 A^{1/3} \quad (20.3)$$

(20.3) ifadəsi nüvənin həcmindən kütlə ədədindən asılı olmasını göstərir. Bu isə o deməkdir ki, bütün nüvələrdə nüvə maddəsinin sıxlığı eynidir.

Nüvələrin ölçüləri haqqında ilk məlumat Rezerfordun  $\alpha$  - zərrəcikləri ilə apardığı təcrübələrdən alınmışdır.  $\alpha$ -zərrəciyi helium atomunun nüvəsi olub  $2p$  və  $2n$ -dan ibarətdir. Kinetik enerjisi  $E=5 \text{ MeV}$  olan  $\alpha$ - zərrəciyin qızıl atomunun nüvəsinə yaxınlaşdığı minimal  $R$  məsafəsini kinetik enerjinin Kulon itələmə qüvvəsinin potensial enerjisinə bərabər olmasından təyin etmək olar:

$$E = V = 2Ze^2/R ; \quad R = 2Ze^2/E \cong 2 \cdot 10^{-15} m \quad (20.4)$$

Buradan görünür ki, nüvənin ölçüləri çox kiçikdir. Müxtəlif metodlarla ölçmələr  $r_0$  ifadəsi üçün  $(1,3 \div 1,4) \cdot 10^{-15} m$  qiymətlərini verir.

Nüvənin radiusunu bilməklə nüvə materiyasının sıxlığını və konsentrasiyasını hesablamaq olar:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{Am_N}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{Am_N}{\frac{4}{3}\pi (r_0 A^{1/3})^3} \approx 10^{17} \text{ kq/m}^3 \quad (20.5)$$

$$n = \frac{A}{V} = \frac{A}{\frac{4}{3}\pi R^3} \approx 10^{44} \text{ nuk/m}^3. \quad (20.6)$$

Bu ifadələrdə  $m_n$  nuklonun kütləsidir.  $\rho$  və  $n$  kəmiyyətlərinin bütün nüvələrdə eyni olması nüvə materiyasının sıxılmamasını göstərir. Bu da nüvə qüvvələrinin doyma xassəsi ilə izah olunur.

Nüvə maddəsinin sıxlığının belə çox olması maddənin nüvə daxilində xüsusi bir halda olmasından xəbər verir. Bundan başqa, yüksək sıxlıq nüvə qüvvələrinin böyük intensivliyə malik olmasını da göstərir.

Sürətli nüvələrin ( $E > 500$  MeV) nüvələrdən səpilməsi elektrik yükünün nüvənin daxilində qeyri-bərabər paylanması təsdiq edir. Dəqiq hesablamalar orta və ağır nüvələrdə nüvə materiyasının sıxlığının da daxilə sabit, kənarlarda isə tədricən azalmasını göstərir.

## § 20.2. Nüvənin rabitə enerjisi

Nüvə  $A$  sayda nuklondan ibarət əlaqəli sistem olduğundan əlaqəli halın kütləsi onu təşkil edən zərrəciklərin kütləsindən kiçik olmalıdır. Bu fərqi aşağıdakı kimi yazmaq olar

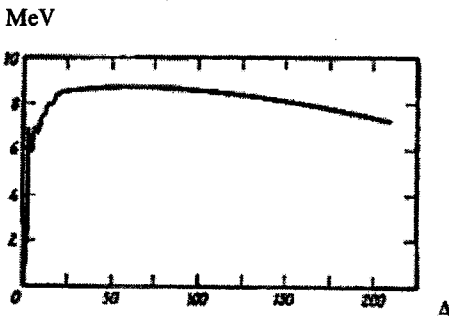
$$E_{rab.} = Zm_p c^2 + Nm_n c^2 - M(A, Z) c^2 \quad (20.7)$$

(20.7) ifadəsində  $E_{rab.}$  nüvənin rabitə enerjisi olub, nüvəni tərkib hissələrinə ayırmaqdan ötrü lazım olan işi göstərir.  $E_{rab.} < 0$  olduqda nüvələr qeyri-stabil,  $E_{rab.} > 0$  olduqda isə nüvələr nisbi olsa da stabildirlər, yəni heç olmasa onu təşkil edən nuklonlara parçalanmır.

Nüvənin dayanıqlığını xarakterizə etmək üçün xüsusi rabitə enerjisi adlı kəmiyyət daxil edilir. Nüvədən bir nuklonu çıxarmaq üçün tələb edilən enerjiyə xüsusi rabitə enerjisi deyilir və  $\varepsilon$  ilə işarə edilir:

$$\varepsilon = E_{rab.}/A \quad (20.8)$$

Xüsusi rabitə enerjisi nüvənin dayanıqlığını xarakterizə edən əsas kəmiyyətlərdən biridir. Xüsusi rabitə enerjisinin  $A$  kütlə ədədindən asılılıq qrafikini qursaq (şəkil 20.1), onun əksər nüvələr üçün 8 MeV olduğunu görürük. Atomda ionlaşma enerjisinə görə bu çox böyük enerjidir.



Şəkil 20.1. Xüsusi rabitə enerjisinin kütlə ədədindən asılılığı.

Rabitə enerjisinin kütlə ədədi ilə mütənəsb olması, nuklonun bütün nuklonlarla deyil, müəyyən məhdud sayda nuklonla qarşılıqlı təsirdə olmasını və nüvə qüvvələrinin doyma xassəsinə malik olmasını göstərir. Həqiqətən hər bir nuklon yerdə qalan  $(A-1)$  sayda nuklonla qarşılıqlı təsirdə olsaydı rabitə enerjisi  $A$  ilə deyil  $A(A-1) \approx A^2$  ilə mütənəsb olardı. Doyma xassəsi nüvə qüvvələrinin yaxından təsir göstərməsi ilə əlaqədardır.

Nüvənin dayanıqlığını xarakterizə edən kəmiyyətlərdən biri də kütlə defektidir. Nüvənin u.a.k.v.s. də ölçülmüş kütləsi ilə kütlə ədədi arasındakı fərq kütlə defekt adlanır:

$$\Delta = \frac{M(A, Z)}{(1/12)M(C^{12})} - A \quad (20.9)$$

Kütlə defektini rabitə enerjisinin kütlə vahidlərində ifadəsində.

### § 20.3. Nüvənin spini, maqnit momenti, izospini və cütlüyü.

Nüvənin mühüm xarakteristikalarından biri onun spini və maqnit momentidir. Bu xarakteristikalar spektral xətlərin ifrat incə quruluşa malik olmalarını izah etmək üçün verilmişdir.

Nuklonlar hərəkətdə olduqlarından orbital momentə malik olmalıdırlar:

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (20.10)$$

(20.10) ifadəsindəki  $l$  - orbital kvant ədədi olub  $0, 1, 2, \dots$ -tam qiymətlərini alır. (20.10) ifadəsinə analogi olaraq spin momentinin mütləq qiyməti :

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad (20.11)$$

kimi təyin edilir. Bura daxil olan  $s$  spin kvant ədədi nuklonlar üçün  $1/2$ -ə bərabərdir. Ona görə də nuklonun spini  $1/2$ -dir ifadəsi tez-tez işlədilir. Nuklonun

spin momentinin mütləq qiyməti  $\hbar\sqrt{\frac{3}{4}}$ -ə bərabərdir. Spin momentinin hər

hansı bir üstün, məsələn,  $z$  oxu üzrə proyeksiyası  $s_z$  iki qiymət:  $\pm 1/2$  ( $\hbar$  vahidlər sistemində) alır. Bu proyeksiyaya çox vaxt spin koordinatı da deyilir.

Nüvə fizikasında nüvənin spini dedikdə onun tam momenti, yəni spin momentini ilə orbital momentinin həndəsi cəmi nəzərdə tutulur:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (20.12)$$

Burada  $\vec{S}$  -nüvənin spin momentini,  $\vec{L}$  isə orbital momentidir.  $\vec{S}$  və  $\vec{L}$  - momentləri nüvəni təşkil edən nuklonların uyğun olaraq spin və orbital momentlərinin vektoru cəmlərindən ibarətdir:

$$\vec{L} = \sum_1^A \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_1^A \vec{s}_i \quad (20.13)$$

Nüvənin spini (20.12) ifadəsi ilə spin-orbital qarşılıqlı təsir olmadıqda təyin edilir. Onda  $\vec{S}$  və  $\vec{L}$  saxlanılan kəmiyyətlər olur. Bu əlaqə  $L$ - $S$  əlaqəsi və yaxud Rossel-Saunders əlaqəsi adlanır. Spin-orbital qarşılıqlı təsir olduqda isə hər bir nuklonun spin və orbital momentləri ayrı-ayrılıqda toplanaraq nuklonun tam momentini yaradır:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (20.14)$$

Nüvənin spini:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^A \vec{j}_i \quad (20.15)$$

nuklonların tam momentlərinin vektoru cəmlərindən ibarət olur. Bu cür əlaqə isə  $j - j$  əlaqəsi adlanır. Təcrübələr göstərir ki, əksər nüvələrdə bu əlaqə üstünlük təşkil edir.  $L$ - $S$  əlaqəsi isə yüngül nüvələrdə olur.

Atom fizikasında olduğu kimi nüvə fizikasında da spektroskopik simvoldan istifadə edilir. Nüvənin orbital momentə görə halı aşağıdakı kimi göstərilir:

Orbital momentin qiymətləri  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$   
 Halın ifadəsi  $S, P, D, F, G, H, J, K, \dots$

Nüvənin halı  $^{2S+1}L_J$  kimi göstərilir. Halın işarəsinin sol yuxarisında spin multipletliyinin, aşağı hissəsinin sağında isə  $J$  tam momentinin aldığı qiymətlər göstərilir. Məsələn,  $^1S_0, ^3D_1$ .

Nüvənin spini onun hansı statistikaya aid olmasını təyin edir. Statistika kollektiv xarakter daşıyır, yəni sistemdə ikidən az olamıyaraq eyni zərrəcik olduqda mövcud olur. Statistikanın təyin olunmasına səbəb mikroaləmdə eyni zərrəciklərin bir-birindən seçilməzliyidir.

Spinləri (spin kvant ədədləri) yarımtam olan zərrəciklər fermion adlanıb, Fermi-Dirak statistikasına, tam olan zərrəciklər isə bozon adlanıb Boze-Eynşteyn statistikasına tabe olur. Paulinin qadağanlıq prinsipinə görə sistemdə eyni bir kvant halında ancaq bir fermion ola bilər. Bozonların sayında isə məhdudiyətlik yoxdur.

Mexaniki momentlə bərabər nüvə və nuklonlar maqnit momentinə də malikdir. Protonlar hərəkət nəticəsində orbital maqnit momentinə malik olur:

$$\vec{\mu}_l^p = \frac{e}{2m_p c} \vec{l} \quad (20.16)$$

Neytron isə neytral zərrəcik olduğundan orbital maqnit momentinə malik deyildir. Məxsusi momentlə əlaqədar həm proton və həm neytron məxsusi maqnit momentinə malikdir:

$$\mu_s^p = 2,79\mu_0; \quad \mu_s^n = -1,91\mu_0, \quad (20.17)$$

haradakı  $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ Erq/Qauss}$  və nüvə maqnetonu adlanır.

Əslində protonun məxsusi maqnit momenti nüvə maqnetonuna, yükü olmayan neytronun məxsusi maqnit momenti isə sıfıra bərabər olmalıydı. Bu anomal qiymətlər nuklonların müəyyən quruluşa malik olmaları ilə izah olunur.

Nuklonların orbital və məxsusi maqnit momentləri nüvənin maqnit momentini yaradır.

Nuklonu xarakterizə edən kvant ədədlərindən biri də izospindir. Nuklonun izospin kvant ədədi  $t=1/2$  qiymətini alıb  $t_z = \pm 1/2$  proyeksiyasına malikdir. Nuklonun izospin proyeksiyası  $t_z = 1/2$  olduqda o özünü proton kimi,  $t_z = -1/2$  olduqda isə neytron kimi aparır.  $t_z$  izospin proyeksiyasına yük koordinatı da deyilir. Nüvənin izospini onu təşkil edən nuklonların izospinləri ilə müəyyən olur.

Mikroaləmi, o cümlədən nüvəni xarakterizə edən əsas kəmiyyətlərdən biri də cütlükdür. Cütlük sırf kvant xarakteristikası olub, sistemin halını müəyyən edən dalğa funksiyasının sağ koordinat sistemindən sol koordinat sistemine keçdikdə işarəsini dəyişib dəyişmədiyini göstərir. Belə fəza inversiyası zamanı funksiya işarəsini dəyişməzsə cütlük müsbət, dəyişərsə mənfi olur. Daxili cütlük

adlanan bu cütlükdən əlavə hərəkətlə əlaqədar cütlük də mövcuddur ki, o sistemin tam orbital momentinin cüt və ya tam qiymətlər almasından asılıdır. Orbital momentin cüt qiymətləri üçün cütlük müsbət, tək qiymətləri üçün isə mənfi olur. Cütlük multiplaktiv kəmiyyətdir, yəni sistemin cütlüyü onu təşkil edən alt sistemlərin daxili və hərəkətlə əlaqədar cütlüklərinin hasilinə bərabərdir.

#### § 20.4. Təbii radioaktivlik. Radioaktiv parçalanma qanunu

1896-cı ildə Anri Bekkerel uranın radioaktivlik xassəsini kəşf edir. Pyer-Küri və Mariya Skladovskayanın apardığı təcrübələr radioaktivliyin kənar şərtlərdən asılı olmayıb, məhz uranın özünə xas olduğunu göstərir. Radioaktivlik nüvənin təmiz və ya qarışıqın tərkibində olmasından asılı deyildir. Radioaktiv çevrilmənin gedişinə xarici şəraitin amilləri: temperatur, təzyiq, elektrik, maqnit sahələri və s. təsir etmir. Pyer-Küri və Mariya Skladovskaya sonralar radioaktivlik xassəsinə malik olan bir neçə element də kəşf etmişlər. Bu kəşflərdən sonra radioaktivlik Rezerford tərəfindən təcrübi metodlarla ətraflı öyrənilir. Təcrübələrdən məlum olur ki, radioaktiv elementlər üç cür:  $\alpha$ -,  $\beta$ - və  $\gamma$ -şüaları buraxır. Beta şüaları yüksək enerjili elektronlar və pozitronlar selindən, alfa şüaları isə müsbət yüklü  $\alpha$  zərrəciyindən ibarətdir. Qamma şüaları Rentgen şüalarına analoji olan, lakin onlardan daha sərt (yüksək enerjili) fotonlar selidir.

$\alpha$ -,  $\beta$ - və  $\gamma$ - şüaları bir-birindən maddədən keçərkən maddə tərəfindən udulmalarına görə də fərqlənir. Maddə tərəfindən ən çox udulan  $\alpha$ - zərrəciyi, ən az udulmanı isə  $\gamma$ - şüalarıdır.

Nüvənin vahid zamanda parçalanma ehtimalı  $\lambda$  verilmiş növ radioaktiv nüvələrin parçalanma sabiti adlanır.  $\lambda$  - zamandan asılı deyildir.  $\lambda$ -nın zamandan asılı olmaması o deməkdir ki, radioaktiv nüvələrin «yaşı» yoxdur, onların ancaq orta yaşama müddəti vardır.

$N$  sayda radioaktiv nüvə götürsək, vahid zamanda parçalanan nüvələrin sayı  $\lambda N$ ,  $dt$  müddətində parçalanan nüvələrin sayı isə  $\lambda N dt$  olar.  $\lambda N$ - kəmiyyəti aktivlik adlanır və radioaktiv nümunənin (bir nüvənin yox!) parçalanma intensivliyini xarakterizə edir.

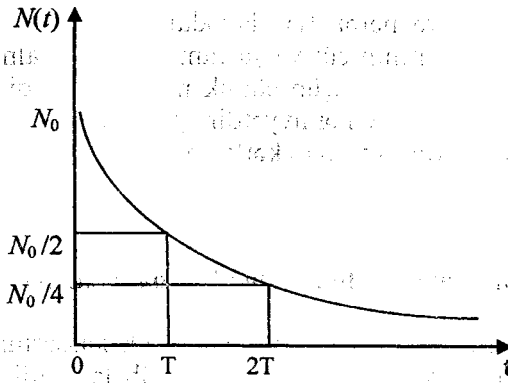
Radioaktiv parçalanmanın hansı qanun üzrə baş verməsini öyrənməkdən ötrü  $t$  anında  $N$  sayda radioaktiv nüvənin olmasını fərz edək. Onda  $dt$  anında parçalanan nüvələrin sayı  $dN$ :

$$dN = -\lambda N dt \quad (20.18)$$

olar. (-) işarəsi parçalanma nəticəsində radioaktiv nüvələrin ümumi saylarının azalmasını göstərir.  $\lambda$  - zamandan asılı olmadığından (20.18) ifadəsini inteqrallasaq:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (20.19)$$

alarlıq.  $N_0$  isə  $t=0$  andakı nüvələrin sayıdır. Şəkil 20.2-də (20.19) ifadəsinin qrafiki verilmişdir.



Şəkil 20.2. Radioaktiv izotopun zamana görə parçalanması

Radioaktiv parçalanmanın  $\lambda$  sabitindən başqa onu xarakterizə edən kəmiyyətlər  $\tau$  - orta yaşama müddəti və  $T_{1/2}$  - yarımparçalanma periodudur.

Orta yaşama müddətini hesablamaqdan ötrü riyazi orta qiymət anlayışından istifadə edək.  $t$  - anında  $N(t)$  sayda nüvə varsa,  $t$  və  $t + dt$  müddətləri arasındakı intervalda onlardan  $\lambda N(t)dt$  sayda nüvə parçalanır. Bu nüvələrin yaşama müddətləri  $t$  olduğundan onların orta yaşama müddətləri aşağıdakı kimi olar:

$$\tau = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} t \lambda N(t) dt = \lambda \int_0^{\infty} t e^{-\lambda t} dt = 1 / \lambda \quad (20.20)$$

Deməli, nüvənin orta yaşama müddəti parçalanma sabitinin tərs qiymətinə bərabərdir.

Parçalanma nəticəsində başlanğıc nüvələrdən yarısı qalan müddətə yarımparçalanma periodu deyilir. (20.19) ifadəsinə görə:

$$N_0/2 = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} \quad (20.21)$$

olduğundan, bu ifadəni loqarifmləsək:

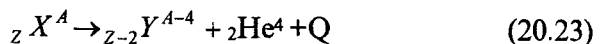
$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda \approx 0,69 \tau \quad (20.22)$$

alırıq.

Nüvələrdə  $\alpha$ ,  $\beta$ - və  $\gamma$ - radioaktivliyin bəzi xassələrinə ətraflı baxaq.

### 1. $\alpha$ - parçalanma.

Alfa parçalanma ağır nüvələrin  $\alpha$ - zərrəciyini buraxmaqla kütlə ədədi ilkin nüvənin kütlə ədədindən 4 vahid, yükü isə ilkin nüvənin yükündən 2 vahid az olan nüvəyə çevrilməsidir.  $\alpha$ - parçalanma simvolik olaraq aşağıdakı kimi göstərilir:



Bu ifadədə  $Q$  ayrılan enerjidir.



Hal-hazırda 200-dən çox  $\alpha$  - radioaktiv nüvələr məlumdur.  $\alpha$ -parçalanmanın baş verməsi üçün əsas şərtlərdən biri ilkin nüvənin kütləsinin son nüvə ilə  $\alpha$  - zərrəciyin kütlələrinin cəmindən böyük olmasıdır:

$$M(A, Z) > M(A - 4, Z - 2) + m_{\alpha} \quad (20.24)$$

İlkin nüvə ilə son nüvənin enerjiləri diskret olduğundan buraxılan  $\alpha$  - zərrəciyin enerjisi də diskret qiymətlər alır.  $\alpha$ -parçalanmanın xarakterik cəhətlərindən biri yarımparçalanma periodunun  $\alpha$ - zərrəciyin enerjisindən kəskin asılılığıdır. Enerjinin 1% azalması yarımparçalanma periodunun 10 dəfə artmasına, enerjinin 10% azalması isə yarımparçalanma periodunun 2-3 tərtib artmasına səbəb olur.  $\alpha$ - aktiv nüvələrin yarımparçalanma periodu geniş oblastda dəyişir. Məsələn,  ${}_{82}\text{Pb}^{208}$  qurğuşun izotopu üçün  $T_{1/2} = 14 \cdot 10^{17}$  il,  ${}_{86}\text{Rn}^{215}$  radon izotopu üçün  $T_{1/2} = 10^{-6}$  saniyədir.  $\alpha$ - zərrəciklərin enerjisi isə ağır nüvələrdə 4-9 MeV, yüngül nüvələrdə isə 2-4,5 MeV arasında dəyişir.

Yarımparçalanma müddəti ilə  $\alpha$  - zərrəciklərin kinetik enerjiləri arasındakı əlaqəni Heyger və Nettol vermişlər:

$$\lg T_{1/2} = C + D / \sqrt{E_{\alpha}} \quad (20.25)$$

və bu əlaqə onların şərəfinə Heyger-Nettol qanunu adlanır. (23) ifadəsində  $C$  və  $D$  kütlə ədədi  $A$  -dan asılı olmayan və  $Z$ -in dəyişməsi ilə zəif dəyişən sabitlərdir.

$\alpha$ -zərrəciyi maddədən keçdikdə onun atomlarını ionlaşdırır. Öz enerjisini ionlaşdırmaya sərf etdikdən sonra, o tormozlanaraq ionlaşma nəticəsində atomdan çıxan elektronlardan ikisi ilə birləşərək helium atomuna çevrilir.

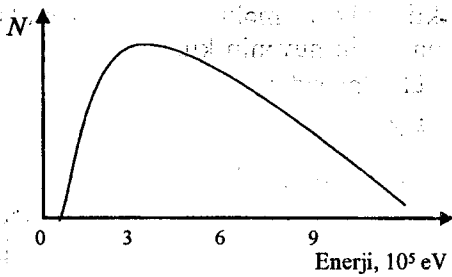
$\alpha$ - zərrəciyi maddədən keçib dayandığı məsafəyə qaçış yolu deyilir. Onun ionlaşdırdığı cütlərin sayına isə ionlaşdırma qabiliyyəti deyilir.

## 2. $\beta$ -çevrilmə

$\beta$ - şüaları yüksək enerjili elektron və pozitronlar selindən ibarətdir.  $\beta$ -çevrilmənin periodu  $\alpha$  -parçalanmada olduğu kimi böyük intervalda dəyişir. Ayrılan enerji isə 18 keV ilə 15 MeV arasında olur.  $\alpha$ -aktiv nüvələrə nəzərən  $\beta$ - aktiv nüvələrin sayı çoxdur.  $A=1$ -dən (sərbəst neytrondan) başlayaraq ağır nüvələrədək əksər izotoplar  $\beta$ - aktivdir.

İlkin və son nüvələrin diskret spektrə malik olmasına baxmayaraq,  $\beta$ - zərrəciklərin kəsilməz spektrə malik olması və nüvənin daxilində elektronların olmadığı halda onların buraxılması bir çox sualların meydana çıxmasına səbəb oldu.

Bu suallardan birincisinə Pauli cavab tapdı. O, 1930-cu ildə  $\beta$ -çevrilmədə yüksüz və yüngül yeni bir zərrəciyin iştirak etməsi hipotezini irəli çəkdi. Onun neytrino adlandırdığı zərrəcik sonralar kosmik şüaların tədqiqi zamanı kəşf edildi. Neytrino yükə malik olmadığından, onu  $\beta$ - spektrometr vasitəsilə qeyd etmək mümkün deyildir. Elektron və neytrino parçalanma enerjisini öz aralarında böldüklərindən,  $\beta$  spektrometr vasitəsilə qeyd edilən elektronlar tam enerjinin müxtəlif qiymətinə və bəzən də maksimum qiymətinə malik olur.



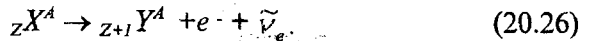
Şəkil 20.3.  $\beta$ -zərrəciyin spektri.

Həqiqətən, keçid enerjisi (ilkın nüvə ilə son nüvənin enerjiləri fərqi) elektron ilə antineytrino arasında istənilən cür paylana bilər. Neytrino özü ilə enerji aparmadığı halda, elektronun enerjisi keçid enerjisinə, yəni maksimum qiymətə bərabər olur.  $\beta$ -spektrometr vasitəsilə qeyd olunan elektronların spektrləri şəkil 20.3-də göstərilmişdir.

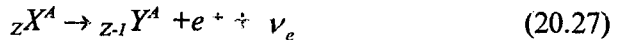
$\beta$ -çevrilmə zamanı qeyri-stabil  ${}_Z X^A$  nüvəsi özbaşına  ${}_{Z+1} Y^A$  (və ya  ${}_{Z-1} Y^A$ ) izobar nüvəsinə çevrilir. Bu çevrilmə zamanı neytron protona (proton neytrona) çevrilir və prosesdə elektron (pozitron), antineytrino (neytrino) iştirak edir.

$\beta$ -çevrilmənin üç növü məlumdur:

1)  $\beta^-$ -çevrilməsi. Bu zaman elektron və antineytrino buraxılır və nüvənin yükü bir vahid artır:



2)  $\beta^+$ -çevrilmə. Bu çevrilmə zamanı pozitron və neytrino buraxılır və nüvənin yükü bir vahid azalır:



3) Elektron zəbti. Nüvə atom təbəqəsindəki elektronlardan birini udur və yükü bir vahid azalır:



Elektron zəbti adətən nüvəyə yaxın olan K təbəqəsində baş verir və rentgen şüalanması ilə müşahidə edilir. Həqiqətən, əgər K təbəqəsində elektron zəbt edilirsə onun boş yerinə yuxarıdakı L təbəqəsindən elektron, onun da yerinə M təbəqəsindən və s. elektron gəlir ki, bu da rentgen şüalanmasına səbəb olur.

Yuxarıda göstərilən bütün  $\beta$ -çevrilmələrin növləri zəif qarşılıqlı təsir altında baş verdiyindən çox asta gedir.

### 3. $\gamma$ -şüalanma

Nüvə  $\beta$ -çevrilmələrdən, nüvə reaksiyalarından sonra həyəcanlanmış halda olduqda əsas hala foton buraxaraq keçməsi qamma şüalanma adlanır. Nüvənin enerji halları diskret olduğundan  $\gamma$ -şüaları da diskret spektrə malikdir. Görünmə oblastına uyğun gələn şüanın enerjisi 2 eV olduğu halda  $\gamma$ -şüaların enerjisi 10KeV-dən 3MeV-ə qədər olur. Nüvə həyəcanlanmış halından əsas hala kaskad yolla, yəni birdən-birə yox, aralıq həyəcanlanmış hallarla da keçə bilər.

$\gamma$ -şüalanma elektromaqnit qarşılıqlı təsir altında baş verir. Buna görə də  $\gamma$ -aktiv nüvələrin yaşama müddətləri  $\alpha$  və  $\beta$  aktiv nüvələrə nəzərən çox kiçik olaraq  $10^{-7}$  -  $10^{-13}$  s. intervalında dəyişir.

$\gamma$ -şüalanma üçün moment və cütliüyün saxlanması ilə əlaqədar seçmə qaydaları mövcuddur. Fotonun apardığı  $\vec{L}$  momenti aşağıdakı şərti ödəməlidir:

$$|J_i - J_k| \leq L \leq J_i + J_k, \quad (20.29)$$

haradakı  $J_i$  və  $J_k$  nüvənin uyğun olaraq başlanğıc və son hallarının spinidir. Cütliüyün saxlanması qanunu isə

$$\eta_i \eta_\gamma = \eta_k \quad (20.30)$$

şərtinin ödənilməsinə tələb edir. Elektrik keçidlərində fotonun cütliüyü  $\eta_\gamma = (-1)^L$  olarsa, keçidlər elektrik,  $\eta_\gamma = (-1)^{L+1}$  olduqda isə maqnit keçidləri adlanır. Elektrik keçidləri  $EL$ , maqnit keçidləri isə  $ML$  kimi işarə edilir.

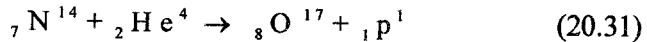
$\gamma$ -şüalanmanın ehtimalı həyəcanlanmış halın spini ilə tərs mütənəsidir. Spinin qiyməti böyük olduqda nüvə  $\gamma$ -şüalandırmayıb belə halda uzun müddət yaşayır. Belə hallar metastabil (demək olar ki, stabil) hallar adlanır və nüvə izomer nüvə adlanır.

Nüvə həyəcanlanmış haldan əsas hala  $\gamma$ -şüalanma ilə rəqabətdə olan daxili elektron konversiya yolu ilə də keçə bilər. Daxili konversiya zamanı nüvə artıq enerjini bilavasitə atomun elektron qatlarındakı hər hansı bir elektrona verir və elektron atomu tərk edir. Boş yerə yuxarı səviyyədəki elektronlar keçir ki, bu da rentgen şüalanması ilə müşahidə olunur. Nüvənin həyəcanlanma enerjisi çox böyük olduqda elektron-pozitron cütü də yarana bilər.

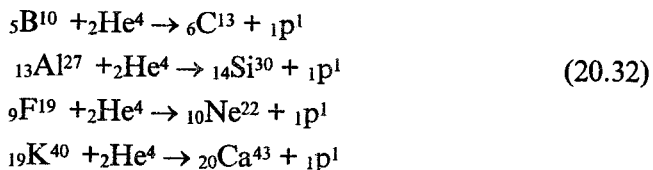
## § 20.5. Nüvə reaksiyaları

Bir neçə nüvə və ya elementar zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində baş verən proseslərə nüvə reaksiyaları deyilir. Bura həmçinin, zərrəciklərin elastiki və ya qeyri-elastiki səpilməsi də aid edilir. Nüvə reaksiyaları adətən nüvə qüvvələri altında baş verir. Lakin elə nüvə reaksiyaları da vardır ki, onlar elektromaqnit və zəif qarşılıqlı təsir altında gedir.

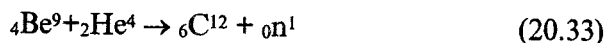
Laboratoriya şəraitində ilk nüvə reaksiyası 1919-cu ildə Rezerford tərəfindən aparılmışdır:



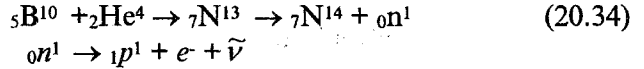
Bundan sonra  $\alpha$ -zərrəciklərinin təsiri ilə laboratoriyalarda aşağıdakı reaksiyalar getmişdir:



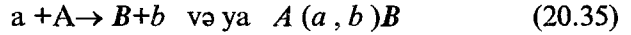
$\alpha$ -zərrəciyin təsiri ilə gedən reaksiyalar neytronun kəşfinə səbəb olmuşdur. Neytronun kəşfinə səbəb olan reaksiya aşağıdakıdır:



Sərbəst neytron 11,7 dəqiqədən sonra hər hansı bir nüvə ilə reaksiyaya girir və ya protona çevrilərək elektron və neytrinin buraxılmasına səbəb olur:



Nüvə reaksiyaları simvolik olaraq aşağıdakı kimi göstərilir:



Burada  $A$ -hədəf nüvəsi,  $B$ - reaksiya nəticəsində alınan nüvə,  $a$ -düşən,  $b$  isə uçub gedən zərrəciklərdir.

Bütün nüvə reaksiyaları enerjinin ayrılması və ya udulması ilə baş verir. Enerjinin ayrılması ilə gedən nüvə reaksiyaları ekzotermik, udulması ilə baş verən reaksiyalar isə endotermik reaksiyalar adlanır. Qeyd edək ki, ekzotermik reaksiyalar düşən zərrəciyin istənilən enerjisində baş verdiyi halda, endotermik reaksiya düşən zərrəciyin ancaq müəyyən enerjisindən başlayaraq baş verə bilər. Zərrəciyin bu enerjisində astana enerjisi deyilir.

Nüvə reaksiyalarının gedişində saxlanma qanunları mühüm rol oynayır. Saxlanma qanunu dedikdə hər hansı bir fiziki kəmiyyətin reaksiyadan əvvəl və sonra dəyişməz qalması nəzərdə tutulur.

Bir çox nüvə reaksiyaları tərkibli nüvə mərhələsi ilə baş verir. Tərkibli nüvə modeli ilk dəfə N.Bor tərəfindən verilmişdir. Bu modelə əsasən birinci mərhələdə  $a$  zərrəciyi  $A$  nüvəsi tərəfindən tutularaq  $C^*$  nüvəsi yaranır. İkinci mərhələdə isə  $C^*$  nüvəsi  $B$  nüvəsinə və  $b$  zərrəciyinə parçalanır:



$a$  zərrəciyi  $A$  nüvəsinin bütün nuklonları ilə qarşılıqlı təsirdə olduğundan, öz enerjisini onların hamısına verir. Buna görə də tərkibli nüvə həyəcanlanmış halda olub, bütöv enerji spektrinə malik olur (\*-işarəsi həyəcanlanmış göstərir).

## § 20.6. Nüvənin bölünməsi. Atom enerjisi

Böyük enerjinin ayrılması ağır nüvələrin bölünməsi və yüngül nüvələrin sintezi (birləşməsi) zamanı müşahidə olunur.

$Z^2 / A > 45 - 49$  olan nüvələr spontan olaraq bölünürlər. Yüku və kütlə ədədi bu qiymətə yaxın olan nüvələri həyəcanlaşdırmaqla bölünməyə məruz etmək olar.

Nüvənin bölünməsinin hər bir aktında 200 MeV enerji ayrılır ki, bu da bölünmədən enerji mənbəi kimi istifadə edilməsinə əsas verir.

Uran nüvəsini neytronla hədəfə tutduqda uran iki qəlpəyə parçalanır:



Bölünmə zamanı ayrılan enerji ilkin nüvənin enerjisi ilə qəlpələrin enerjilərinin cəminin fərqi bərabərdir:

$$Q = \{ M_U - (M_1 + M_2) \} c^2 \quad (20.38)$$

İstənilən nüvənin kütləsi ilə rabitə enerjisi arasındakı ifadəni:

$$M = Zm_p + (A-Z)m_n - \varepsilon A/c^2 \quad (20.39)$$

(20.38) ifadəsində nəzərə alsaq :

$$Q = \varepsilon_1 A_1 + \varepsilon_2 A_2 - \varepsilon A = A(\bar{\varepsilon} - \varepsilon) \quad (20.40)$$

alırıq. Bu ifadədə  $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{A}(\varepsilon_1 A_1 + \varepsilon_2 A_2)$  qəlpələrin bir nuklona düşən orta rabitə enerjisidir. Dövrü sistemin ortasındakı nüvələr üçün orta rabitə enerjisi  $\bar{\varepsilon} = 0,8$  MeV qədər  $\varepsilon$ -dən böyük olduğundan:

$$Q = A(\bar{\varepsilon} - \varepsilon) = 238 \cdot 0,8 \approx 200 \text{ MeV} \quad (20.41)$$

alınır. Bu enerji qəlpələrin kinetik enerjisi şəkilində ayrılır. Həqiqətən, nüvələr eyni adlı yüklü sistem olduqlarından, onlar arasında Kulon itələmə qüvvəsi mövcuddur.

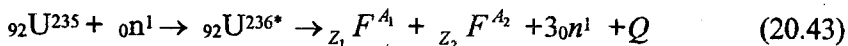
Nüvəni parçalamaqdan ötrü ona aktivasiya enerjisi adlanan  $W_a$  enerjisi vermək lazımdır. Həyəcanlanmış nüvənin enerjisi aktivasiya enerjisindən kiçik olarsa nüvə bölünməyib foton şüalandıraraq əsas hala keçir. Nüvəyə kənarından, məsələn, neytronlarla hədəfə tutmaqla ona aktivasiya enerjisindən böyük enerji verilsə o iki qəlpəyə bölünər.

Həyəcanlanma enerjisi aktivasiya enerjisindən böyük olmalıdır. Həyəcanlanma neytronlarla aparılırsa həyəcanlanma enerjisi  $W$  aşağıdakı şərti ödəməlidir:

$$W = \varepsilon_n + T_n > \varepsilon_f \quad (20.42)$$

Bu ifadədə  $\varepsilon_n$  neytronun nüvədə rabitə enerjisi,  $T_n$  isə onun nüvəyə nəzərən nisbi kinetik enerjisidir. Qeyd edək ki, təbii uran qarışığının 0,7% - ni  ${}_{92}\text{U}^{235}$ , 0,005 % - ni  ${}_{92}\text{U}^{234}$ , 99,3% - ni isə  ${}_{92}\text{U}^{238}$  izotopları təşkil edir. Bu izotopların arasında bölünməyə görə  ${}_{92}\text{U}^{235}$  izotopu daha əlverişlidir. Neytron  ${}_{92}\text{U}^{235}$  ilə toqquşduqda cüt-cüt  ${}_{92}\text{U}^{236}$  nüvəsi,  ${}_{92}\text{U}^{238}$  ilə toqquşduqda isə cüt-tək  ${}_{92}\text{U}^{239}$  nüvəsi yaranır. Neytronun  ${}_{92}\text{U}^{236}$  nüvəsində rabitə enerjisi  ${}_{92}\text{U}^{239}$  nüvəsindəki rabitə enerjisindən böyükdür. Hesablamalar aktivləşmə enerjisinin  ${}_{92}\text{U}^{235}$  üçün 6 MeV,  ${}_{92}\text{U}^{238}$ -üçün 7 MeV, neytronun  ${}_{92}\text{U}^{236}$ -da rabitə enerjisinin 6,5 MeV,  ${}_{92}\text{U}^{239}$ -da isə 6 MeV olduğunu, yəni aktivləşmə enerjisindən kiçik olduğunu verir.  ${}_{92}\text{U}^{235}$  nüvəsi enerjiləri təxminən 0.03 eV olan istilik neytronları ilə bölündüyü halda  ${}_{92}\text{U}^{238}$  nüvələri enerjiləri 1 MeV -dən böyük olan sürətli neytronlarla bölünür.

${}_{92}\text{U}^{235}$  nüvəsini neytronlarla şüalandırıqda onun iki qəlpəyə bölünməsinə baxaq:



(20.43) reaksiyasında  ${}_{Z_1}\text{F}^{A_1}$  və  ${}_{Z_2}\text{F}^{A_2}$  qəlpələrdir. Bir uran nüvəsi bölündükdə ikinci neytronlar adlanan neytronlar yaranır ki, onlar da digər uran nüvələri ilə rastlaşdıqda onların bölünməsinə səbəb olur. Ağır nüvələrin neytronlarla bölünməsindən yaranan ikinci neytronların sayının artması bölünmənin da-

vam etdirilməsinə gətirib çıxardır ki, bu da zəncirvari reaksiya adlanır. Zəncirvari reaksiyanın baş verməsi üçün ikinci neytronlar istilik neytronları olmalıdırlar, yəni onların enerjisi 0,025-0,5eV arasında olmalıdır. Yüksək enerjili neytronlar uran nüvələri tərəfindən tutulurlar və bu da reaksiyanın sönməsinə səbəb olur. Onun üçün yüksək enerjili neytronlar ləngidilir.

Zəncirvari reaksiya ekzotermik reaksiya olub, böyük enerjinin ayrılması ilə baş verir. Qeyd edək ki, 1 kq uran-235 nüvəsinin bölünməsi zamanı ayrılan enerji:  $Q \approx 2 \cdot 10^{10}$  kilokaloridir. Bu isə 1800 ton benzinin və ya 2500 ton daş kömürün yaranması zamanı ayrılan enerjiyə bərabərdir. Bölünmə zamanı ayrılan enerji nüvə və ya atom enerjisi adlanır, nüvələr isə nüvə yanacağı adlanır. Ayrılan enerjiden dinc və hərbi məqsədlər üçün istifadə olunur. Dinc məqsədlərlə nüvə enerjisindən istifadə etməkdən ötrü bölünmənin baş verdiyi qurğuya nüvə reaktoru və ya nüvə qazanı deyilir.

Zəncirvari reaksiyaların əsas göstəricilərindən biri çoxalma əmsalı  $k$ -dir. Çoxalma əmsalı müəyyən bir nəsilə (aktada) yaranan neytronların sayının əvvəlki nəsilə yaranan neytronların sayına olan nisbətində deyilir.  $k=1$  olduqda reaksiya sabit güclə baş verir və onu idarə etmək mümkün olur.  $k>1$  olduqda reaksiyanı idarə etmək mümkün olmur və reaksiya partlayışla nəticələnir.  $k<1$  olduqda isə reaksiya sönür.  $k$  əmsalının qiyməti reaksiyanın baş verdiyi qurğunun ölçülərindən asılıdır. Reaksiyanın baş verməsi üçün lazım olan ölçülərə kritik ölçülər deyilir. Kritik ölçüyə kritik kütlə uyğun gəlir. Başqa sözlə, zəncirvari reaksiyanın baş tutması üçün lazım olan bölünən maddənin minimum kütləsinə kritik kütlə deyilir.

Reaktorda bölünən nüvə maddəsinin və ləngidicinin yerləşdiyi hissəyə aktiv zona deyilir. Aktiv zonada ikinci neytronların əmələ gəlmə ehtimalı zonanın həcmi ilə, neytronların aktiv zonanı tərk etmə ehtimalı isə zonanın səthi ilə mütənəsibdir. Buna görə də aktiv zona kürə və ya kub şəkilində olur. Bu fiqurlar üçün səth sahəsinin həcmə olan nisbəti kiçikdir. Belə aktiv zonada yerləşən uran 235 izotopu üçün kritik kütlə 10-20kq-dır. Kütlə kritik kütlədən böyük olduqda partlayış baş verir ki, atom bombalarının iş prinsipi də buna əsaslanmışdır. Atom bombalarında nüvə yanacağının kütləsi kritik kütlədən kiçik olmaq şərti ilə bir neçə yerdə yerləşdirilir. Partlayışı yaratmaqdan ötrü kimyəvi partlayış vasitəsilə müxtəlif hissələrdə yerləşmiş kütlələr birləşdirilir və kütlə kritik kütlədən böyük olduğu üçün nüvə partlayışı baş verir.

Nüvə reaktorlarında nüvə yanacağı olaraq təbii urandan, uran-235 izotopundan (təbii urandan  ${}_{92}\text{U}^{235}$  izotopunu ayırmaqla, buna zənginləşdirilmiş uran deyilir),  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ ,  ${}_{90}\text{Th}^{232}$  və s nüvələrdən istifadə edilir. Aktiv zona ilə ləngidici bir yerdə olarsa, belə reaktorlar homogen, ayrı-ayrı yerlərdə yerləşirsə heterogen reaktorlar adlanır.

Reaktorlardan müxtəlif məqsədlər üçün: elektrik enerjisinin alınması; süni radioaktiv elementlərin alınması; elmi-tədqiqat işləri üçün; nəqliyyat məqsədilə gəmi və təyyarələrdə istifadə edilir.

Nüvə enerjisi bir sıra üstünlüklərə malikdir. Tükənməkdə olan kimyəvi yanacaqlara nəzərən təbiətdə uran, torium, plutoniumun ehtiyatları çoxdur. Kimyəvi yanacaqlar yandıqda ətraf mühitə ziyan verdiyi halda nüvə yanacağı

təmizdir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bölünmə zamanı həyat üçün təhlükəli olan radioaktiv məhsullar yaranır. Ətraf mühitə zərər verə bilməmələri üçün onların uzun müddətli yerləşdirilməsi əsas və çətin problemlərdən biridir.

### § 20.7. Termonüvə reaksiyaları

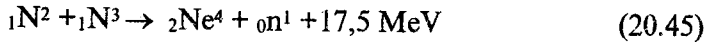
Yuxarıda qeyd edildiyi kimi böyük enerji yalnız ağır nüvələrin bölünməsi zamanı deyil, yüngül nüvələrin sintezi (birləşməsi) zamanı da ayrılır. Bir nuklona düşən rabitə enerjisi kütlə ədədi artdıqca artır və özünün ən böyük qiymətini dəmir nüvəsinin yaxınlığında alır. Bu baxımdan yüngül nüvələrin sintezi nuklonları arasında daha güclü rabitə olan nüvələrin yaranmasına səbəb olur.

Sintez nüvə reaksiyaları adi şəraitdə baş vermir. Nüvə müsbət yüklü sistem olduğundan onun ətrafında Kulon çəpəri mövcuddur ki, bu da nüvələrin birləşməsinə mane olur. Nüvələrin kinetik enerjilərini artırmaqla onların nisbi hərəkətlərinin enerjisini Kulon çəpərinin enerjisinin qiymətinə qədər yüksəltmək olar. Bunun üçün nüvələr qızdırılır ki, elə buna görə də sintez reaksiyaları termonüvə reaksiyaları adlanır. İki protonun birləşməsi zamanı yaranan Kulon potensial çəpərinin hündürlüyü  $Z^2e^2/4R \cong 1,03 \text{ MeV}$  olduğundan onların nisbi hərəkətlərinin kinetik enerjisi  $E \cong 10^6 \text{ eV}$  olmalıdır. Bu, temperatur üçün aşağıdakı qiyməti verir:

$$T_{\text{dərəcə}} = 1,16 \cdot 10^4 \cdot 10^6 \text{ eV} = 1,16 \cdot 10^{10} \text{ eV} \quad (20.44)$$

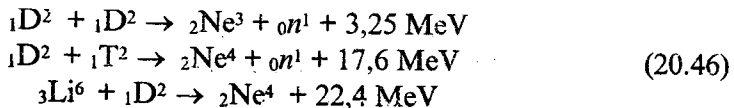
Belə bir temperaturda maddə plazma şəkilində olur, yəni yüksək temperaturlarda maddə bir-birindən asılı olmayan ion və elektronlardan ibarət olur.

1 kq hidrogenin ağır izotoplarının sintezi zamanı helium nüvəsi yaranır:



və  $17,5 \text{ MeV} = 8 \cdot 10^{10} \text{ kkal}$  enerji ayrılır ki, bu da 1kq uranın bölünməsi zamanı ayrılan enerjiden 4 dəfə çoxdur. Termonüvə reaksiyalarının bir üstün cəhəti də ondan ibarətdir ki, nüvələrin sintezi zamanı radioaktiv məhsullar alınmır və ətraf mühitə ziyan toxunmur.

(20.45) reaksiyasından başqa bir çox nüvə sintez reaksiyaları məlumdur, məsələn:



və s.

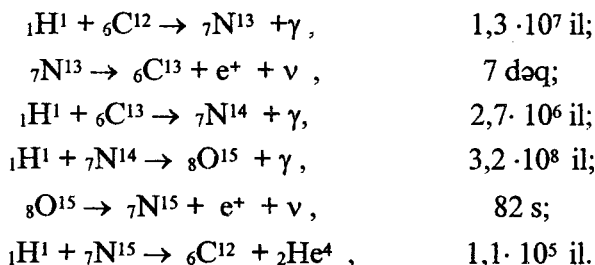
Qeyd edildiyi kimi, termonüvə reaksiyaları zamanı maddə plazma halında olur və plazmanı uzun müddət saxlamaq olmur. Maddə istiliyi ətraf mühitə verərək soyuyur və sintez reaksiyası dayanır. Buna görə də termonüvə reaksiyalarını idarə etmək hələlik mümkün olmadığından onlardan partlayış (hidrogen bombası) məqsədilə istifadə edilir. Dinc məqsədlər üçün termonüvə reak-

siyalarından istifadə etməkdən ötrü yüksək temperaturlu plazmanı alıb, onu uzun müddət reaktorun içərisində saxlamaq lazımdır.

Günəş və ulduzlarda enerji termonüvə reaksiyalarının hesabına baş verir. Termonüvə reaksiyalarının öyrənilməsi Günəş və ulduzlardan ayrılan enerjinin mahiyyəti haqqında fikir söyləməyə imkan verir. Onlarda enerji mənbəi  ${}^1_1\text{N}$  nüvələrinin daha ağır, məsələn  ${}^4_2\text{Ne}$  nüvəsinə sintezi hesabınadır. Günəşin səthində temperatur təxminən  $6000^\circ\text{K}$ -dir. Onun 1s-də şüalandırdığı enerji və ya işıqlığı  $L = 3,86 \cdot 10^{33}$  Erq/s - dir. Bu enerjinin Yerə yalnız  $4,3 \cdot 10^{-10}$  hissəsi gəlib çatır. Elə ulduzlar da vardır ki, onlar Günəşdən minlərlə çox enerji şüalandırır. Günəş və ulduzlarda plazma cazibə qüvvələri vasitəsilə saxlanır və bu da öz-özünü idarə edən termonüvə reaksiyalarının təbii olaraq baş verməsini təmin edir.

Spektral analiz Günəş və ulduzların 80 % hidrogen, 19 % helium və qalan 1% digər elementlərdən ibarət olmasını göstərir. Hidrogen nüvələrinin helium nüvəsinə sintezi iki yolla: karbon-azot və proton-proton dövrü ilə gedir. Aşağı temperaturalarda proton-proton, yüksək temperaturalarda isə karbon-azot dövrləri üstünlük təşkil edir.

Aşağıda 6 reaksiyadan ibarət olan karbon-azot dövrü və reaksiyaların baş vermə müddəti də göstərilmişdir:



## § 20.8. Elementar zərrəciklər

Hal-hazırda 1000-dən artıq elementar zərrəcik məlumdur. Elementar zərrəcik adlandırılan bu zərrəciklərin demək olar ki, hamısı (leptonlar və sahə kvantlarından başqa) hamısı quruluşa malikdir.

Elementar zərrəciklər arasındakı bütün qarşılıqlı təsirlər dörd fundamental qarşılıqlı təsirin müxtəlif təzahürləridir. Bu dörd qarşılıqlı təsir aşağıdakılardır:

**Qravitasiya qarşılıqlı təsir** universal qarşılıqlı təsirdir. Bu təsirdə bütün zərrəciklər iştirak edir. Qravitasiya qarşılıqlı təsirin radiusu sonsuz olub ötürücüsü qraviton adlanır. Qeyd edək ki, hələlik qraviton təcrübədə müşahidə olmamışdır.

**Elektromaqnit qarşılıqlı təsir** ancaq elektrik yükünə malik zərrəciklər arasında baş verir. Bu qarşılıqlı təsire elastiklik, molekulyar, kimyəvi və s. qüvvələr aiddir. Bu təsirin radiusu sonsuz, ötürücüsü isə fotonudur.



**Güclü qarşılıqlı təsir** adron adlanan zərrəciklər arasında olur. Adronlara misal olaraq protonu, neytronu, mezonları göstərmək olar. Nüvə qüvvələri güclü qarşılıqlı təsire aiddir. Güclü qarşılıqlı təsirin radiusu təxminən  $10^{-15}$  m olub, ötürücüləri qluonlardır.

**Zəif qarşılıqlı təsirə** bütün zərrəciklər məruz qalır. Bütün zərrəciklərin çevrilməsi məhz bu təsir altında baş verir. Zəif qarşılıqlı təsir nəticəsində məsələn,  $\beta$ -çevrilmə baş verir. Zəif qarşılıqlı təsirin radiusu  $10^{-18}$  m-dir, ötürücüləri isə aralıq bozonlardır.

Elementar zərrəciklərin təsnifatı bir neçə xüsusiyyətə görə verilir. Bu təsnifat yarıfenomenoloji xarakter daşıyır. Burada fundamental qarşılıqlı təsirlərin mexanizmləri və zərrəciklərin strukturları nəzərə alınmır.

Güclü qarşılıqlı təsirdə iştirak edən zərrəciklərə adronlar, iştirak etməyənlərə isə leptonlar deyilir.

Yaşama müddətinə görə zərrəciklər stabil ( $\tau \gg 10^{-23}$ s) və rezonanslara ( $\tau \sim 10^{-23}$ s) ayrılır. Stabil, daha doğrusu metastabil zərrəciklər zəif və ya elektro-maqnit qarşılıqlı təsir altında parçalanır.

Hər bir zərrəcik individuallığını bildiren kvant ədədləri yığını ilə xarakterizə olunur və hər bir zərrəciyə qarşı onun antizərrəciyi qoyulur. Zərrəcik ilə onun antizərrəciyi üst-üstə düşərsə belə zərrəciklər həqiqi neytral zərrəciklər adlanır.

Statistikaya görə zərrəciklər tam spinə malik olan bozonlara və yarımtam spinə malik olan fermionlara bölünür. Adronlar mezonlara (bozonlara) və barionlara (fermionlara) ayrılır.

Zərrəcikləri xarakterizə edən kəmiyyətləri iki qrupa ayırmaq olar. Birinci qrupa fəza-zaman simmetriyasından yaranan kəmiyyətlər, ikinci qrupa isə fundamental təsirlərin simmetriyası ilə əlaqədar daxili kvant ədədləri adlanan kəmiyyətlər aiddir.

Elementar zərrəciyin kütləsi  $m$  Eynşteynin  $E=mc^2$  düsturuna əsasən meqa-elektronvoltlarla ölçülür. Kütlə dinamik təbiətə malik olduğundan prinsipcə nəzəri olaraq da hesablanı bilər. Buna görə də ona əsas təsnifat əlaməti kimi baxmaq olmaz.

Spin  $J$  zərrəciyin məxsusi impuls momentini xarakterizə edir və  $\hbar$  vahidlər sistemində ölçülür. Spin zərrəciyi xarakterizə edən əsas kəmiyyətlərdən biridir. Sükunətdə olan zərrəcik üçün üstün istiqamət olaraq spinin istiqaməti göstərilir. Bütün qarşılıqlı təsirlərdə spin momentinin saxlanma qanunu ödənilir. Başqa sözlə, prosesdən əvvəl sistemin tam spin momentini prosesdən sonra sistemin tam spinə bərabər olmalıdır.

İzospin  $T$  nuklonun mücərrəd izospin fəzasında təyin edilən momentidir. İzospinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyası izomultiplet ailəyə daxil olan zərrəciklərin sayı ilə  $N = 2T_z + 1$  kimi əlaqədardır. İzospin elektromaqnit qarşılıqlı təsir altında gedən proseslərdə saxlanmır.

Fəza cütliyü  $\eta$ , zərrəciyin dalğa funksiyasınının fəza inversiyası zamanı işarəsinin dəyişib dəyişməməsini göstərir. Qravitondan başqa bütün stabil bozonların fəza cütlükləri mənfidir. Mezon rezonansları arasında cütlükləri müsbət və mənfi olan zərrəciklər də vardır. Bütün barionların cütlükləri müsbət, anti-

barionların cütlükləri isə mənfidir. Barion rezonansları arasında müxtəlif cütlüklərə malik zərrəciklər də vardır.

Zəif qarşılıqlı təsir altında gedən proseslərdə, həmçinin  $\beta$ - çevrilmələrdə cütlük saxlanmır. Cütlüyün saxlanma qanununa görə  $\beta$ - parçalanmada  $\theta$  və  $\pi - \theta$  bucaqları altınada səpilən sayları eyni olmalıdır. Təcrübə isə bunu vermir. Cütlüyün saxlanılmaması fəzanın fəza koordinatlarına nəzərən assimmetriyasına gətirib çıxardır. Bunu aradan qaldırmaqdan ötrü zəif qarşılıqlı təsirdə kombinə edilmiş inversiyaya baxılmasını təklif edilmişdir. Kombinə edilmiş inversiyada fəza inversiyası ilə yanaşı zərrəcikləri antizərrəciklərə çevirən əməliyyatı aparmaq lazımdır. Zəif qarşılıqlı təsirin kombinə edilmiş inversiyaya görə invariantlığı fəzanı tamamilə simmetrik, zərrəcikləri isə asimmetrik edir. Ona görə  $\theta$  bucağı altında səpilən zərrəcikləri  $\pi - \theta$  bucağı altında səpilən antizərrəciklərlə müqayisə etmək olmaz.

Cütlüyün pozulmasının izahı neytrininonun nəzəriyyəsində verilir. Bu nəzəriyyəyə görə neytrino və antineytrino bir-birindən dairəvi polyarizasiyalarına görə fərqlənir. Təcrübə faktləri izah etməkdən ötrü neytrino sol, antineytrino isə sağ dairəvi polyarizasiyaya malik olmalıdır. Sol polyarizasiyaya malik olan zərrəciklərin spinləri ilə impulsları əks istiqamətdə, sağ polyarizasiyaya malik olan zərrəciklərin spinləri ilə impulsları eyni istiqamətdə olur. Neytrininon və antineytrininonun polyarizasiyası spirallıq adlanan yeni bir kvant ədədi ilə xarakterizə edilir.

Zərrəciklərin elektrik yükləri  $q$  elementar yük vahidlərində ölçülür. Əksər zərrəciklərin elektrik yükləri mütləq qiymətjə 0 və ya 1-dir. Bəzi rezonansların elektrik yükləri +2-dir. Bütün qarşılıqlı təsirlərdə yükün saxlanma qanunu ödənilir.

Zərrəciklərin maqnit momentləri  $\mu$  sükunətdə olan zərrəciyin xarici maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir. Maqnit momenti dinamik xassəyə malik olduğundan əsas təsnifat göstəricisi kimi qəbul edilə bilinmir.

Lepton yükü L leptonlar üçün +1, antileptonlar üçün -1, digər zərrəciklər üçün 0-dir. Hal-hazırda üç cür lepton yükü vardır: elektron, müon və taon. Bütün qarşılıqlı təsirlərdə lepton yükünün saxlanma qanunu ödənilir.

Barion yükü barion qrupuna aid olan zərrəcikləri-proton və neytronu xarakterizə edir. B barionlar üçün +1, antibarionlar üçün -1, digər zərrəciklər üçün isə 0-dır. Barion yükü lepton yükü kimi additiv kəmiyyətdir və bütün qarşılıqlı təsirlərdə saxlanılır. Nüvənini barion yükü A kütlə ədədinə bərabərdir.

Bəzi zərrəciklərin müəyyən proseslərdə özlərini qəribə aparmaqlarını izah etməkdən ötrü, onlara qarşı qəribəlik adlanan kvant ədədi - S qoyub, onları qəribə zərrəciklər adlandırmışlar. Adı zərrəciklər üçün  $S=0$ , qəribə zərrəciklər məsələn, K- kaon üçün  $S = +1$ ,  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  qiperonlar üçün  $S = -1$ , kaskad qiperon  $\Xi$  üçün  $S = -2$ ,  $\Omega$  qiperon üçün isə  $S = -3$ -dür. Zəif qarşılıqlı təsir altında gedən proseslərdə qəribəliyin saxlanma qanunu ödənilmir.

Məftunluq kvant ədədi C qəribəlik kvant ədədinə analogi olaraq daxil edilir və bu kvant ədədi sıfırdan fərqli olan zərrəciklər məftunedici zərrəciklər adlanır.

Əksər zərrəciklər antizərrəciyə malikdir. Adətən onlar başlarında tilda olan eyni simvolla işarə edilir. Elektronun  $e^-$  antizərrəciyi pozitron  $e^+ = \bar{e}^-$  ilə,  $\mu^-$  müyonun antizərrəciyi müsbət müyon  $\mu^+$ , protonun antizərrəciyi anti-proton  $\bar{p}$  ilə işarə edilir. Həqiqi neytral zərrəciklərin antizərrəcikləri onlarla üst-üstə düşür. Bunlara  $\gamma$  - foton,  $\pi^0$  - mezon,  $\eta^0$  - mezon,  $J/\psi$ -mezon,  $Y$ -ipsilon aiddir. Zərrəcik və antizərrəciklərin kütlələri, spinləri və yaşama müddətləri eynidir. Zərrəciklə antizərrəciklərin barion, lepton yükləri, maqnit momenti, qəribəlik və məftunluq kvant ədədləri mütləq qiymətə bərabər olub, işarəyə əksdir. Qeyd etmək lazımdır ki, zərrəcik və antizərrəcik anlayışları nisbidir. Elektronu zərrəcik, pozitronu antizərrəcik adlandırmaqda səbəb kainatda elektrona pozitrona görə daha çox təsadüf edilməsindədir. Pozitrona zərrəcik kimi baxılışdı elektron antizərrəcik olardı.

1964-cü ildə Gell-Mann və Sveyq bir-birlərindən asılı olmayaraq adronların fundamental zərrəciklərdən - kvarklardan ibarət olma hipotezini irəli sürmüşlər. Bu fikir sonralar təcrübələrdə təsdiq olunmuşdur.

İndiyə qədər rayihə adlanan 5 kvark məlumdur: u, d, s, c və b. Onların kütlələri:  $m_u \approx 5\text{MeB}$ ,  $m_d \approx 7\text{MeB}$ ,  $m_s \approx 150\text{MeB}$ ,  $m_c \approx 1,3\text{QeB}$ ,  $m_b \approx 4,7\text{QeB}$  -dir. Altıncı kvark hesab edilən t kvarkın varlığı haqqında cüzi məlumatlar vardır ( $m_t \geq 22\text{QeB}$ ) Bütün kvarkların spinləri  $1/2$  olub barion yükləri  $1/3$ -dir. Kvarkların xarakteristikaları: momentləri J, barion yükləri B, cütlükləri  $\eta_p$ , izospinləri T və onların üstün istiqamət üzrə proyeksiyaları  $T_3$ , yükləri q, qəribəlik S, məftunluq C, gözəllik b və həqiqi t kvant ədədləri cədvəl 20.1-də verilmişdir.

**Cədvəl 20.1**

Kvark	İşarəsi	J	B	$\eta$	q	S	T	$T_3$	C	b	t
Yuxarı (up)	u	1/2	+1/3	+1	+2/3	0	1/2	0	0	0	0
Aşağı (down)	d	1/2	+1/3	+1	-1/3	0	1/2	0	0	0	0
Qəribə (Strange)	s	1/2	+1/3	+1	-1/3	-1	0	0	0	0	0
Məftunluq (charm)	c	1/2	+1/3	+1	+2/3	0	0	0	+1	0	0
Gözəl (beauty)	d	1/2	+1/3	+1	-1/3	0	0	0	0	+1	0
Həqiqi (truth)	t	1/2	+1/3	+1	+2/3 (-1/3?)	0	0	0	0	0	+1

Kvark modelinə görə proton iki  $u$  və bir  $d$  kvarkından ( $p \rightarrow uud$ ), neytron bir  $u$  və iki  $d$  kvarkından ( $n \rightarrow udd$ ) ibarətdir. Onların antizərrəcikləri antikvarklardan ibarətdir. Mezonlar kvark və antikvarkdan ibarətdir. Məsələn:  $\pi^+ \rightarrow u\bar{d}$ ,  $\pi^- \rightarrow \bar{u}d$ . Kvarkların spinləri yarımtam olduğundan onlar Fermi-Dirak statistikasına aid olub Pauli prinsipinə tabe olmalıdır. Onda protonun və ya neytronun quruluşuna iki eyni kvarkın daxil olması Pauli prinsipinin pozulmasına gətirir. Problemi aradan qaldırmaqdan ötrü hər bir kvarkın üç rəngdə olması fərz edilir: qırmızı R (red), yaşıl G (green) və mavi B (blue). Bu rənglərin qarışığı ağ rəngi verir. Antikvarkların rəngi isə "antirəng" olur. Rəng kvant ədədlərini nəzərə almaqla əlavə iki qayda daxil edilir:

a) barionlar rəngləri ilə fərqlənən üç kvarkdan ibarətdir;

b) mezonlar hər biri üç rəngə malik olan bir kvark və bir antikvarkdan ibarətdir.

Müasir təsəvvürlərə görə kvarklar arasında güclü qarşılıqlı təsir vahid spinə malik və sükunət kütləsi sıfır olan zərrəciklər - qlüonların mübadiləsi ilə baş verir. Fərz edilir ki, qlüonların sayı 8 olub, hər biri rəngə və antirəngə malikdir.

Qeyd edək ki, elektromaqnit və zəif qarşılıqlı təsiri vahid elektrozəif qarşılıqlı təsir daxilində birləşmə nəzəriyyəsi vardır. Bu nəzəriyyəyə görə  $10^{-19}$  m-dən kiçik məsafələrdə zəif qarşılıqlı təsir ilə elektromaqnit qarşılıqlı təsir arasındakı fərq itir. Nəzərə almaq lazımdır ki, vahid birləşmə nəzəriyyəsi heç də mövcud qarşılıqlı təsirlərin üzərindən xətt çəkmir. Əksinə, onlar vahid nəzəriyyənin strukturunu təşkil edib, vahid bir mexanizmin konkret təzahür formalarıdır. Hal-hazırda zəif, elektromaqnit və güclü qarşılıqlı təsirləri vahid bir nəzəriyyə daxilində birləşdirilməsi üzərində elmi işlər aparılır.

## V HISSƏ

### MADDƏNİN QURULUŞUNUN TƏDQIQI ÜSULLARI

#### XXI FƏSİL. Maddənin quruluşunun spektroskopik tədqiqi üsulları

##### § 21.1. Maddə quruluşunun əsas tədqiqat üsulları

Maddənin fiziki və kimyəvi xassələrini öyrətməklə onun quruluşu haqqında məlumat əldə etmək mümkündür. Bu məqsədlə udulma və buraxma spektrlərinin, müxtəlif şüaların difraksiyasının, maqnit və elektrik qarşılıqlı təsirlərinin, maddənin mexaniki, istilik, elektrik və s. xassələrinin tədqiqi mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Molekulların quruluşunun əsas xarakteristikaları dedikdə, nüvələrarası məsafələr, valent bucaqları, rabitələrin enerjisi, atomların effektiv yükləri, dipol momenti, ionlaşma potensialı, elektrona hərislik və s. başa düşülür. Bu kəmiyyətlərin qiymətləri molekulun elektron konfigurasiyası ilə yəni, elektronların molekulyar orbitallarda paylanması ardıcılığı ilə müəyyən edilir.

Molekulların və ümumiyyətlə, maddənin quruluşunun tədqiqi üsulları iki əsas qrupa bölünür: spektroskopik üsullar və difraksiya üsulları.

Maddənin quruluşu haqqında son nəticə, bir çox hallarda, müxtəlif metodlar vasitəsilə alınmış məlumatların müqayisəsi və yoxlanmasından sonra əldə edilir.

##### § 21.2. Atom və molekulyar proseslərə uyğun spektral oblastlar

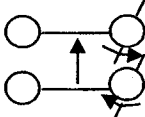
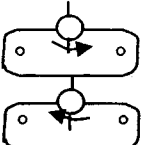
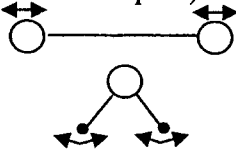
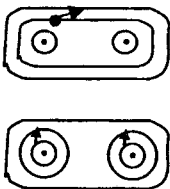
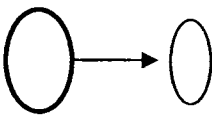
Maddənin buraxdığı, udduğu və səpdiyi elektromaqnit şüalanmasının spektrləri fizikanın spektroskopiyaya adlanan bölməsində öyrənilir. Maddənin udduğu və ya buraxdığı enerji kvantı hər hansı bir atom və ya molekulyar proses zamanı enerjinin dəyişməsinə uyğundur. Müxtəlif atom və ya molekulyar proseslərə uyğun spektral oblastlar 21.1 cədvəlində göstərilmişdir.

1. Radiotezlik oblastı:  $3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}$  Hs, dalğa uzunluğu 10 m-1 sm. Nüvə maqnit rezonansı (NMP) və elektron paramaqnit rezonansı (EPR) spektroskopiyası. Enerjinin dəyişməsi nüvənin və ya elektranın spininin əks istiqamətə çevrilməsi zamanı baş verir.

2. Mikrodalğa oblastı:  $3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$  Hs, dalğa uzunluğu 1 sm-100 mkm. Fırılanma spektroskopiyası. Enerjinin dəyişməsi fırlanma səviyyələri arasında keçid zamanı baş verir.

3. İnfraqırmızı oblast:  $3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$  Hs, dalğa uzunluğu 100 mkm-1 mkm. Rəqs spektroskopiyası. Enerjinin dəyişməsi rəqs səviyyələri arasında keçid zamanı baş verir. Kimya üçün ən çox məlumat verən spektral oblastlardan biridir.

## Atom və molekulyar proseslərə uyğun spektral oblastlar

Proses	Şüalanmanın spektral oblastı	Dalğa uzunluğu $\lambda$ , sm	Dalğa ədədi $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ , $sm^{-1}$
Spinin dəyişməsi NMP  EPR 	Radiotezlik	$10^5 - 10^3$	$10^{-3} - 10^{-5}$
Dipol momentinin istiqamətinin dəyişməsi (molekullarda atomların rəqsləri) 	İnfraqırmızı (yaxın infraqırmızı)	$10^{-3} - 10^{-4}$	$10^3 - 10^4$
Elektron quruluşunun dəyişməsi 	Görünən işıq və ultrabənövşəyi işıq	$10^{-4} - 10^{-6}$	$10^4 - 10^6$
	Rentgen şüaları	$10^{-7} - 10^{-9}$	$10^7 - 10^9$
Nüvənin halının dəyişməsi (nüvə reaksiyaları)	$\gamma$ - şüalar	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^9 - 10^{12}$
			

4. Görünən işıq və ultrabənövşəyi oblast:  $3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$  Hs, dalğa uzunluğu 1 mkm-10 nm. Elektron keçidləri spektroskopiyası. Enerjinin dəyişməsi valent elektrodlarının keçidləri zamanı baş verir.

5. Rentgen şüaları oblastı:  $3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$  Hs, dalğa uzunluğu 10 nm-100pm. Rentgen spektroskopiyası. Enerjinin dəyişməsi atom və ya molekullarda elektronların daxili enerji səviyyələri arasında keçidləri zamanı baş verir.

6. Qamma-şüalar oblastı:  $3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$  Hs, dalğa uzunluğu 100 pm-1pm. Qamma-spektroskopiya. Enerjinin dəyişməsi nüvənin formasının dəyişməsi zamanı baş verir.

Yuxarıda göstərilən oblastlara uyğun olaraq spektroskopiyanın radiospektroskopiyası, optik və ultrabənövşəyi spektroskopiya, rentgen spektroskopiyası, qamma spektroskopiya kimi müxtəlif sahələri yaradılmışdır. Bu istiqamətlərin özləri də müxtəlif yerə bölünür. Məsələn, radiospektroskopiyaya NMP. EPR spektroskopiyası, optik spektroskopiyaya isə infraqırmızı spektroskopiya və görünən işıq spektroskopiyası daxildir və s.

Kombinasiya səpilməsi spektroskopiyası da maddənin quruluşunun öyrənilməsində mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Spektroskopiyanın bu sahəsi işığın 1928-ci ildə Raman və Krişnan tərəfindən, mayelərdə, Mandelştam və Lansberq tərəfindən kristallarda kəşf etdikləri kombinasiya səpilməsi hadisəsinə əsaslanmışdır.

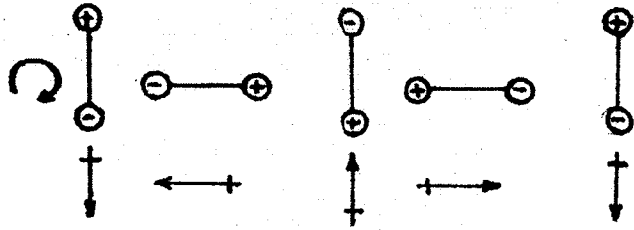
Maddə üzərinə düşən şüalanmanın nüvə, molekulyar və ya elektron keçidləri doğurması üçün bu keçidlər maddənin elektrik və maqnit xassələrinin müəyyən dəyişməsi ilə müşayiət olunmalıdır. Çünki yalnız bu zaman şüalanmaya xas olan elektrik və ya maqnit sahəsi ilə prosesə təsir etmək mümkündür.

Belə proseslərdən bəzilərini göstərək:

1. Radiotezlik oblastı. Nüvələr və elektronlar elektrik yükünə malik olan kiçik zərrəciklərdir və onların spinə malik olması kiçik maqnit dipolunun olmasına ekvivalentdir. Uyğun tezliyə malik olan xarici elektromaqnit şüalanmasının maqnit sahəsi ilə bu dipolun istiqamətinin dəyişməsinə təsir etmək olar. Bu isə spinin istiqamətinin dəyişməsi nəticəsində baş verir. Deməli, spinin bütün belə dəyişmələri udma və buraxma spektllərində təzahür etməlidir.

2. Görünən işıq və ultrabənövşəyi şüalar oblastı. Valent elektronun həyəcanlanması atom və ya molekulda elektrik yüklərinin paylanması dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Şüalanmanın dəyişən elektrik sahəsinin təsiri altında elektrik dipol momentinin uyğun dəyişməsi spektrin yaranmasına səbəb olur.

3. Mikrodalğa oblastı. HCl kimi molekullarda atomlardan biri (hidrogen atomu) həmişə müsbət, digəri isə mənfi yüklənmiş olur; başqa sözlə, molekul sabit elektrik dipol momentinə malikdir. Digər tərəfdən  $H_2$  və  $Cl_2$  kimi molekullarda atomların yükü eyni olduğundan dipol momenti sıfıra bərabərdir. Əgər HCl molekulun şəkil müstəvisində saat əqrəbi istiqamətində fırlanmasını nəzərdən keçirsək görürük ki, müsbət və mənfi yüklər periodik olaraq öz yerlərini dəyişir və dipol momenti də periodik dəyişir (şəkil 21.1). Nəticədə molekulun dipol momentinin yaratdığı elektrik sahəsi periodik dəyişir.

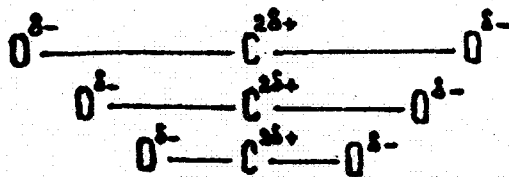


Şəkil 21.1. HCl molekuluğun fırlanması zamanı dipol momentinin periodik dəyişməsi

Beləliklə, öz fırlanması sayəsində molekul enerji udaraq və ya baraxaraq şüalanma ilə qarşılıqlı təsirdə olur, yəni molekuluğun fırlanma spektri yaranır. Ona görə də sabit dipol momenti olan bütün molekular haqqında deyirlər ki, onlar «mikrodalğa oblastında fəaldırlar». Əgər molekul  $H_2$  və  $Cl_2$  molekulları kimi sabit dipol momentinə malik deyilsə, onda işıqla qarşılıqlı təsirdə olmur və belə molekular mikrodalğa oblastında fəal deyildirlər. Məhz bu amil mikrodalğa spektroskopiyasının tətbiqini məhdudlaşdırır.

4. İnfraqırmızı şüalar oblastı. Bu oblast üçün dipol momentinin dəyişməsi fırlanma deyil, molekuluğun rəqsləri sayəsində baş verir. Misal olaraq  $CO_2$  molekuluğa baxaq. Bu molekuluğa atomların üçü də eyni bir düz xətt üzərində yerləşmişdir və karbon atomunun effektiv yükü müsbət, oksigen atomlarının yükü isə mənfidir. Əvvəlcə bu molekuluğa baş verə biləcək valent rəqslərini, yəni kimyəvi rabitənin uzunluğunun dəyişməsinə səbəb olan rəqsləri nəzərdən keçirək.

$CO_2$  molekuluğunda simmetrik valent rəqsləri baş verdikdə molekul periodik olaraq uzanır vəxıxılır, yəni hər iki C-O rabitəsi sinxron dəyişir (şəkil 21.2). Aydınadır ki, belə rəqslər zamanı bütün period ərzində molekuluğun dipol momenti sıfıra bərabər olaraq qalır və buna görə də molekuluğun bu rəqsləri infraqırmızı oblast üçün fəal deyildir.



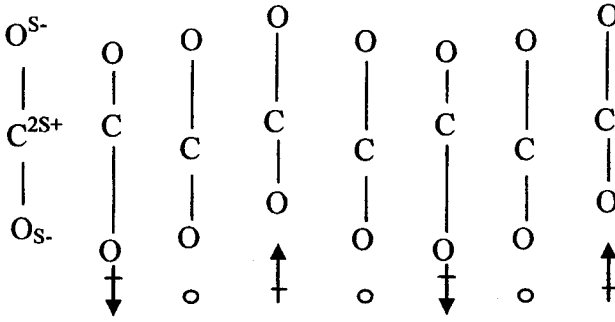
Şəkil 21.2.  $CO_2$  molekuluğunun simmetrik valent rəqsləri

Lakin  $CO_2$  molekuluğunda antisimmetrik valent rəqsləri də mövcud ola bilər. Belə rəqslər zamanı C-O rabitələrindən biri uzanır, digəri isə qısılır və əksinə (şəkil 21.3).

Şəkildən görünür ki, bu rəqs zamanı molekuluğun dipol momenti periodik dəyişir və ona görə də həmin rəqs infraqırmızı oblastda fəal olur.

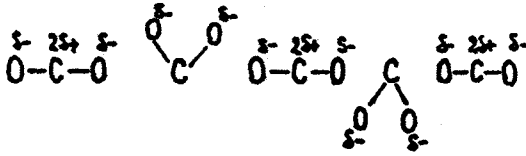
$CO_2$  molekuluğunda deformasiyaedici rəqslər də baş verə bilər. Deformasiyaedici rəqslər zamanı molekuluğa valent bucaqları, yəni molekuluğun fəza konfigurasiyası dəyişir. 21.4 şəkildən görüldüyü kimi,  $CO_2$  molekuluğunun deformasiyaedici rəqsləri infraqırmızı oblastda fəaldır.





Dipol momenti

Şəkil 21.3. CO<sub>2</sub> molekulunun antisimmetrik valent rəqslər zamanı dipol momentinin ossilyası



Dipol momenti

Şəkil 21.4 CO<sub>2</sub> molekulunun deformasiyaedici rəqsləri

Yuxarıda nəzərdən keçirilən rəqslər zamanı molekulun ağırlıq mərkəzi dəyişir.

Molekulun dipol momentinin dəyişməsi tələbinin qoyulması infraqırmızı spektroskopiyanın tətbiqində müəyyən məhdudsiyyələr yaratsa da spektrdə müəyyən rəqs tezliklərinin mövcud olması və ya olmaması faktının özü tədqiq olunan molekulun quruluşu haqqında qiymətli məlumat verir.

Kombinasiya səpilməsi spektrlərində molekulun fəal olması üçün uyğun keçid zamanı onun elektrik polyarlığı dəyişməlidir.

### § 21.3. Optik spektroskopiya

Maddənin quruluşunu tədqiq edərkən elektromaqnit şüalarının udulmasına əsaslanan metodlardan (ultrabənövşəyi, görünən işıq, infraqırmızı şüalar, kombinasiya səpilməsi və mikrodalğa spektroskopiyası metodları) və maqnit sahəsindən istifadə edilməsinə əsaslanan metodlardan (nüvə maqnit rezonansı, elektron paramaqnit rezonansı, nüvə kvadrupol rezonansı spektroskopiyası və nüvə-spektrometriyası metodları) geniş istifadə olunur. Belə ki, maddənin

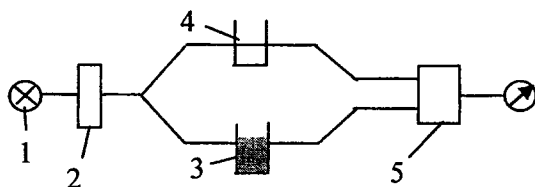
elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsiri onun quruluşu haqqında mühüm məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Bu qarşılıqlı təsir, yuxarıda göstəriləyi kimi, radiotezlik oblastından  $\gamma$ -şüalar obastınadək geniş bir intervalda baş verir. Elektromaqnit şüalanması sistemin (nüvə, atom, molekul, kristal və s.) enerjisinin dəyişməsi nəticəsində baş verir və kvant sistemləri üçün bu dəyişmə

$$\Delta E = E_c - E_s = h\nu \quad (21.1)$$

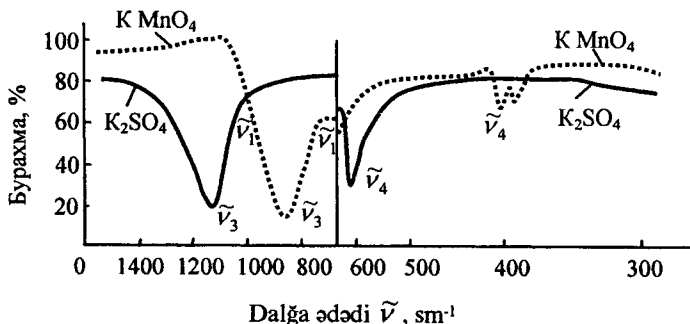
düsturu ilə təyin olunur. Burada  $\Delta E$  - sistemin enerjisinin dəyişməsi,  $E_s$  - başlanğıc halda,  $E_c$  - isə son halda sistemin enerjisi,  $h$ -Plank sabiti,  $\nu$  - şüalanma tezliyidir.  $E_c > E_s$  olduqda isə enerji udulur,  $E_c < E_s$  olduqda isə enerji şüalanır və buna görə uyğun olaraq udulma və şüalanma spektrləri yaranır.

Molekulyar udma spektrlərinin tədqiq edərkən I mənbəyindən çıxan işıq şüası spektrə ayrılmaq üçün 2 monoxromatoruna (prizma və ya difraksiya qəfəsi) düşür (şəkil 21.5). Müəyyən dalğa uzunluğuna malik olan monoxromatik işıq dəstələri boş (və ya həlledici ilə doldurulmuş) 4 küvetində və tədqiq olunan maddə (və ya onun həmin həlledicidə məhlulu) ilə doldurulmuş 3 küvetindən buraxılır. Sonra hər iki işıq dəstəsi 5 qəbuledicisinə düşür və onların intensivlikləri müqayisə olunur. Bu proses müxtəlif uzunluğa malik olan dalğalar üçün təkrar edilir. Radiotexniki sxemlər vasitəsilə spektr avtomatik olaraq xətt şəklində qeyd olunur (şəkil 21.5).

Ordinat oxunda verilmiş işıq enerjisinin udulan (buraxılan) miqdarı, absis oxunda isə kvantların dalğa uzunluğu, dalğa ədədi və ya tezliklə ifadə olunmuş enerjisi göstərilir.



Şəkil 21.5. Spektral cihazın sxemi



Şəkil 21.6.  $K_2SO_4$  və  $K_2MnO_4$  üçün infraqırmızı spektrlər

## § 21.4. Ultrabənövşəyi və görünən işıq spektroskopiyası

Atom və molekullarda elektron keçidləri ultrabənövşəyi və görünən işıq vasitəsilə öyrənilir. Bu zaman atom və molekullarda elektronların keçid enerjisini, onların ionlaşma potensialını və kimyəvi rabitələrin enerjisini təyin etmək mümkündür. Kimyəvi rabitənin enerjisini molekulu dissosiasiyaya uğradan şüalanmanın təsiri zamanı təyin edirlər. Bəzi kimyəvi rabitələrin enerjiləri 21.2 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 21.2

Atomlar arasında bəzi kimyəvi rabitələrin enerjisi (kC/mol)

Rabitə	Rabitənin enerjisi	Rabitə	Rabitənin enerjisi	Rabitə	Rabitənin enerjisi
Li-Li	99,0	Br-Br	199,0	H-Br	363,5
Na-Na	71,1	I-I	150,7	H-OH	498,7
K-K	53,6	N-N	940,3	O-H	427,8
H-H	453,1	H-F	565,7	C-H	415
F-F	159	H-Cl	431,6	Hg-Hg	7,5
Cl-Cl	242,6				

Molekulların və onların fraqmentlərinin, habelə atomların məlum optik spektrlərinə əsasən onların tədqiq olunan maddənin tərkibində olub-olmaması haqqında, və beləliklə də, həmin maddənin kimyəvi tərkibi və quruluşu haqqında fikir söyləmək olar.

Baxılan molekulda bu və ya digər funksional qrupun olmasından asılı olaraq ultrabənövşəyi spektrlər təkcə udulma maksimumuna uyğun dalğa uzunluğu ilə deyil, həm də udulmanın intensivliyi ilə bir-birindən fərqlənir. Məsələn, qoşma rabitələr olan birləşmələr 200 nm-dən böyük dalğa uzunluqlu oblastda ən intensiv udma zolağına malikdir. 250-300 nm oblastında benzol törəmələrinin udma zolağı yerləşir. Ən az intensivliyə malik udma spektrləri C=O, C=S, NO<sub>2</sub>, N=N, C=N qrupları olan birləşmələr üçün müşahidə olunur.

Ultrabənövşəyi spektrlər vasitəsilə iki və üçqat rabitələr olan sistemlərin kimyəvi quruluşu haqqında mühüm məlumat almaq mümkündür. Məsələn, sibirəşmələrin spektrlərində trans- birləşmələrin spektrlərinə nisbətən daha uzun dalğalı və intensivliyi az olan udma zolağı müşahidə olunur. Bu işə ultrabənövşəyi spektroskopiyaya vasitəsilə sis- və trans- tizomerləri fərqləndirməyə imkan verir.

Cədvəl 21.3

Üzvi birləşmələrin bəzi sinifləri üçün ultrabənövşəyi udma spektrlərində maksimumların qiyməti

Birləşmənin	$\lambda_{\max}$ , nm	Birləşmənin sinifi	$\lambda_{\max}$ , nm
Alkenlər	180	Nitrozobirləşmələr	210
1,3 - dienlər	210-250		270-280
1,3-diiinlər	225-235	Diazobirləşmələr	400
1,3-yeninlər	210	Sulfoksidlər	210-215
Allenlər	175-185	Karbonil birləşmələri	185-190
Nitrillər	340		270-280

21.3 cədvəlində üzvi birləşmələrin bəzi sinifləri üçün ultrabənövşəyi udma spektrlərində maksimumların qiyməti göstərilmişdir.

### § 21.5. İnfraqırmızı spektroskopiya

İnfraqırmızı şüaların ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  sm) udulması molekulların rəqs və qismən də fırlanma hallarının dəyişməsinə səbəb olur. Bu dəyişikliklər isə öz əksini infraqırmızı spektrlərdə tapır. Rəqslərin tezliyi əsasən rəqs edən atomların və atom qruplarının kütləsindən və kimyəvi rabitənin sərtliyindən, yəni onun gərilmə qabiliyyətindən asılıdır.

Ultrabənövşəyi spektrlərdən fərqli olaraq infraqırmızı spektroskopiya molekulda bu və ya digər funksional qrupların olması və onların bir-biri ilə əlaqəsi haqqında daha geniş məlumat almağa imkan verir. İnfraqırmızı spektroskopiya maddənin bütövlükdə quruluşu haqqında, həm də həllolma, dissosiasiya və s. kimi proseslər zamanı molekullarda baş verən dəyişikliklər haqqında fikir söyləməyə imkan verir.

Üzvi birləşmələrin infraqırmızı spektrlərində çoxatomlu molekullar onlardakı müxtəlif atom qruplarının infraqırmızı şüaları udulması ilə xarakterizə olunur ki, həmin qruplara da müəyyən udma zolaqları uyğun gəlir. Molekulun digər hissəsi udma tezliyinə az təsir edir. Məhz buna görə də eyni funksional qruplara daxil olan, lakin müxtəlif quruluşa malik olan maddələr eyni udma zolaqları ilə xarakterizə olunurlar. Belə udma zolaqları xarakteristik və ya qrup udma zolaqları adlanır.

İnfraqırmızı spektrlərin 3600-400 sm dalğa ədədi diapazonunda üç oblasta bölməklə xarakteristik piklərin yerləşməsinə əsasən molekulda hansı funksional qrupların olduğunu müəyyən etmək olar.

1. 3600-2300  $\text{sm}^{-1}$  diapazonu O-H, N-H, S-H, P-H, C-H qruplarının valent rəqslərinə uyğun gəlir.

2. 2300-1900  $\text{sm}^{-1}$  diapazonunda üçqat rabitələrin ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) və kumulyasiya olunmuş ikiqat rabitələrin valent rəqsləri müşahidə olunur.

3. 1700-1400  $\text{sm}^{-1}$  oblastında ikiqat rabitələrin ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ) rəqslərinə və N-H qrupunun deformasiya rəqslərinə mənsub olan udma pikləri yerləşir.

1400  $\text{sm}^{-1}$  qiymətindən kiçik oblastda müxtəlif qruplar üçün xarakteristik olan valent və deformasiya rəqslərinin zolaqları yerləşir. Bu oblastda spektrlər bir-birindən kəskin fərqlənir.

21.4 cədvəlində müəyyən rəqs növlərinə və quruluş elementlərinə uyğun dalğa ədədləri göstərilmişdir.

Qeyd edək ki, infraqırmızı spektrlərdən istifadə edərək molekulların quruluşunu öyrənərkən təcrübədə müəyyən edilmiş empirik qaydalardan, korrelyasiya xəritələrindən istifadə olunur.

İnfraqırmızı spektrlərin xarakteristik tezliklərinə əsasən tədqiq olunan birləşmədə uyğun qrupun olmadığını kifayət qədər inamlı şəkildə müəyyən etmək olar. Lakin bu və ya digər funksional qrupun olması haqqında qəti fikrə gəlmək üçün infraqırmızı spektrdə həmin qrup üçün xarakteristik olan bütün

zolaqlar müşahidə olunmalıdır. Bundan başqa digər fiziki-kimyəvi metodlar vasitəsilə də bu funksional qrupun baxılan birləşmənin tərkibində olması təsdiq edilməlidir.

Qeyd edək ki, infraqırmızı spektrdə udma pikinin vəziyyətinə təkcə molekula daxil olan atomların və funksional qrupların növü ilə, həm də qonşu kimyəvi rabitələr və bucaqlar da təsir edir.

**Cədvəl 21.4**

**İnfrayırmızı spektrdə xarakteristik dalğa ədədləri**

Dalğa ədədi sm <sup>-1</sup>	Rəqsin növü	Birləşmə və ya quruluş elementi
3700-330	Sərbəst və ya assosiasiya olunmuş N-H- və ya OH- qrupların valent rəqsləri	Spirtlər, fenollar, karbon turşuları, aminlər, amidlər
3305	≡ C—H valent rəqsləri	Alqinlər
3100-3000	= C—H valent rəqsləri	Arenlər, alqenlər
3000-2300	C—H valent rəqsləri	Metil və ya metilen qrupları, alkanlar
2800-2700	C—H valent rəqsləri	Aldehidlər
600-2550	S—H valent rəqsləri	Tiollar
2300-2100	C≡C və ya C≡N valent rəqsləri	Alkinlər, nitrillər
1800-1600	C=O valent rəqsləri	Aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları və onların törəmələri
1680-1500	C=C valent rəqsləri	Alqenlər, aromatik birləşmələr
1600-1500	N=O valent rəqsləri	Nitrobirləşmələr
1470-570	=C—H və —C—H deformasiya rəqsləri	Alqenlər, alkanlar, aromatik birləşmələr
1360-1030	C—N valent rəqsləri	Aminlər, amidlər
1290-1050	C—O valent rəqsləri	Spirtlər, sadə və mürəkkəb efirlər
1335-1310	S=O valent rəqsləri	Sulfonlar
1000-700	C—C skelet rəqsləri və =C—H deformasiya rəqsləri	Karbohidrogen skelet
780-550	C—X valent rəqsləri	Halogenli üzvi birləşmələr

21.6 şəklindəki əyriyənin minimumları hansı dalğa ədədlərində udulmanın ən çox olduğunu göstərir. Göründüyü kimi, bu birləşmələrin infraqırmızı spektrlərinin forması bir-birinə bənzəyir. Bu, onunla izah olunur ki, spektri yaradan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> və MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ionları eyni bir tetraedrik quruluşa malikdir. Tetraedrik ionlar və molekullar üçün valent və deformasiya rəqslərinin forması eynidir, yəni onlar eyni udma dalğa ədədləri çoxluğuna malikdir. Lakin bununla yanaşı, Mn-O və S-O rabitələrinin sərtliyi müxtəlif olduğundan spektrdə udma maksimumları üst-üstə düşmür, yəni onlara uyğun dalğa ədədləri müxtəlifdir.

## § 21.6. Mikrodalğa spektroskopiyası

Mikrodalğa şüalanması qaz molekullarının fırlanma enerjisinin və ya kristal qafəsdə atomların rəqs enerjisinin dəyişməsi nəticəsində baş verir. Spektrin mikrodalğa oblastı uzaq infraqırmızı oblast ilə radiotezlik oblastı arasında yerləşir. Digər spektrlərdən fərqli olaraq, mikrodalğa spektrində tezliklər qrupu olmur. Buna səbəb odur ki, bu spektr molekulun quruluş xüsusiyyətləri ilə deyil, ətalət momentləri ilə əlaqədardır. Mikrodalğa spektrində yalnız müəyyən dalğa uzunluğu udulur və bu da diskret xətlərdən ibarət olan spektr verir. Mikrodalğa spektroskopiyası metodu kimyəvi quruluşca yaxın olan maddələri bir-birindən fərqləndirməyə imkan verir. Bu da onunla əlaqədardır ki, infraqırmızı oblastda ölçmə dəqiqliyi  $1 \text{ sm}^{-1}$  olduğu halda mikrodalğa oblastında  $10^{-8} \text{ sm}^{-1}$  tərtibindədir.

Mikrodalğa spektrində udma intensivliyi molekulun elektrik dipol momentindən, fırlanma keçidlərindən və həm də rəqslərin tezliyindən asılıdır. Məhz buna görə də metodun həssaslığı çox da yüksək deyildir və konsentrasiya 1%-dən çox olduqda maddəni tədqiq etməyə imkan verir.

Mikrodalğa spektroskopiyası metodu molekulun elektrik dipol momentini, molekulda atomların nüvələri arasındakı məsafəni və kimyəvi rabitələr arasındakı bucaqları təyin etməyə imkan verir.

Mikrodalğa spektroskopiyası metodunun tətbiqlərini məhdudlaşdıran iki mühüm amil vardır:

1) Yalnız qaz halında olan maddənin mikrodalğa spektrini almaq mümkündür və özü də bu zaman qazın təzyiqi ən çoxu  $10^{-3} \text{ mm ç}$ , süt olmalıdır.

2) Əsas halda molekulun sıfırdan fərqli sabit dipol momenti olmalıdır. Yalnız bu zaman mikrodalğaların udulması mümkündür. Çünki fırlanma nəticəsində molekulda dipol momenti yaranır.

Mikrodalğa spektroskopiyasının tətbiqinə aid bəzi misallara baxaq.

Məlumdur ki, ikiatomlu molekulların fırlanma enerjisi

$$E = hBJ(J + 1) \quad (21.2)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada  $J=0, 1, 2, \dots$  fırlanma kvant ədədi,  $h$ -Plank sabiti,  $B$ - fırlanma sabitidir:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (21.3)$$

(21.3) ifadəsində  $I$  – ətalət momentidir.

$E=h\nu$  olduğundan (21.2) ifadəsinə əsasən tezlik üçün

$$\nu = BJ(J + 1) \quad (21.4)$$

alırıq. Mikrodalğa spektri üçün yuxarıda qeyd etdiyimiz məhdudiyyətlərindən başqa seçmə qaydası da mövcuddur. Bu qaydaya görə yalnız  $\Delta J = \pm 1$  olan udulma və ya buraxma keçidləri mümkündür. Ona görə də ən böyük dalğa uzunluğuna (ən kiçik enerji dəyişməsinə) uyğun keçid  $J=0$  halından  $J=1$  halına keçid olacaqdır. Bu keçid üçün

$$\Delta\nu = 2B = \frac{2h}{8\pi^2 I} \quad (21.5)$$

alıraq.

Spektrdə digər bütün xətlər daha kiçik dalğa uzunluğuna malik olur və bir-birindən  $2B$  məsafəsində yerləşir, yəni  $\nu = B|J(J+1) - J(J+1)|$ . Burada  $O$ - yuxarı,  $J$ - aşağı fırlanma səviyyəsinə uyğun kvant ədədidir.

Spektrlərdən  $\Delta\nu$  kəmiyyətini tapmaq və (21.5) düsturuna əsasən molekulun  $I$  ətalət momentini hesablamaq olar.  $I$  ətalət momentini bilərək isə ikiatomlu molekulda nüvələr arasında tarazlıq məsafəsini

$$I = MR_0^2 \quad (21.6)$$

düsturuna əsasən tapmaq olar. Burada  $M$ -ikiatomlu molekulun gətirilmiş kütləsidir.

Qeyd edək ki, baxdığımız hal sərt rotatora uyğundur; yəni fərz olunur ki, fırlanma zamanı molekulda atomlar rəqs etmirlər. Lakin aydındır ki, mərkəzdən qaçma qüvvəsinin təsiri nəticəsində fırlanma zamanı rəqslər də baş verir. Məhz buna görə də rabitənin uzunluğu (və deməli,  $I$ )  $J$  kvant ədədinin böyük qiymətlərində böyük olacaq və  $J$  böyüdükcə spektrdə piklər arasındakı məsafə azacıq kiçiləcəkdir.

Çoxatomlu molekularda ətalət momenti atomlar arasındakı məsafələrdən və valent bucaqlarından (21.6) düsturuna nisbətən daha mürəkkəb şəkildə asılıdır. Ona görə də molekulun bütün quruluş parametrlərini təyin etmək üçün bir neçə tənlik daxil olan tənliklər sistemini həll etmək lazım gəlir. Bu tənliklər sistemini həll etməyə imkan verən kifayət qədər təcrübi kəmiyyətləri spektrdən əldə etmək üçün izotop əvəzləməsindən istifadə edilir. Məsələn, piridin molekulu üçün altı dənə izotop molekulun (piridin, 2-deyteropiridin, 3-deyteropiridin, 4-deyteropiridin, piridin-2- $C^{13}$  və piridin 3- $C^{13}$ ) mikrodalğa spektrindən istifadə etmişlər.

Mikrodalğa spektroskopiyası Ştark effektinə əsasən molekulun dipol momentini dəqiq təyin etməyə imkan verir. Belə ki, tədqiq olunan nümunəni elektrik sahəsində yerləşdirdikdə fırlanma enerji səviyyələrinin (spektrdə isə fırlanma xətlərinin) parçalanması baş verir. Bu parçalanmanın qiyməti molekulun  $\mu$  dipol momentindən və tətbiq olunan elektrik sahəsinin  $E$  intensivliyindən xətti molekul üçün  $\Delta\nu \sim (\mu E)^2$  simmetrik fırfıra növlü molekul üçün isə  $\Delta\nu \sim \mu E$  kimi asılıdır. (Simmetrik fırfıra növlü molekul üçün baş ətalət momentləri arasında  $I_A \neq I_B = I_C, I_A \neq 0$  münasibəti ödəyir.) Beləliklə, mikrodalğa spektrində Ştark sürüşməsinə müşahidə edərək molekulun dipol momentlərini dəqiq təyin etmək olar. Doğrudan da, ölçmələr çox kəskin seyrəldilmiş qaz halında aparıldığından molekullararası qarşılıqlı təsir, həlledicinin təsiri və s. bu kimi kənar amillərin təsiri aradan qalxır və molekulun dipol momentinin dəqiq qiymətini tapmış oluruq.

Mikrodalğa spektroskopiyası vasitəsilə bəzi molekul üçün tapılmış parametrlər 21.5 cədvəlində verilmişdir.

## Bəzi molekulların mikrodalğa spektroskopiyası vasitəsilə tapılmış xarakteristikası

Molekul	Rabitənin uzunluğu	Valent bucağı, dər	Dipol momenti, D (şark effekti üzrə)
NaCl	0,23606∇0,00001	-	8,5∇0,2
OCS	0,1164∇0,0001 (CO) 0,1559∇0,0001 (CS)	-	0,712∇0,004
HCN	0,106317∇0,000005 (CH)	-	2,986∇0,004
NH <sub>3</sub>	0,1008∇,004	107,3∇0,2	1,47∇0,01
CH <sub>3</sub> Cl	0,10959∇0,00005 (CH)	108,0∇0,2 (HCH)	1,871∇0,005
H <sub>2</sub> O	0,09584∇0,0,00005	104,5∇0,3	1,846∇0,005
O <sub>3</sub>	0,1278∇0,0002	116,8∇0,5	0,53∇0,02

## § 21.7. Işığın səpilməsi

Maddələrin quruluş və xassələrini tədqiq etmək üçün istifadə olunan ən informativ metodlardan biri işıqla maddənin qarşılıqlı təsirinə əsaslanan işığın səpilməsi metodudur.

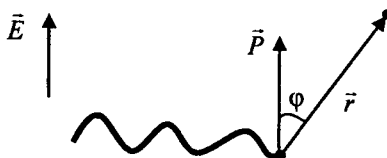
a) *Işığın molekuldan səpilməsi*. İzole edilmiş izotrof molekula heç bir sahə təsir etmədikdə müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri üst-üstə düşdü-yündən onun dipol momenti sifra bərabər olur. Molekula  $E=E_0 \cos \omega t$  sahəsi təsir etdikdə isə müsbət və mənfi yüklərə bir-birinin əksinə yönəlmiş Kulon qüvvələri təsir edir, bunun nəticəsində müxtəlif adlı yüklərin paylanma mərkəzləri aralanır və molekulda  $\vec{p}$  dipol momenti induksə olunur:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} = \alpha E_0 \cos \omega t \quad (21.7)$$

Burada  $\alpha$ -polyarlaşma əmsalı,  $\omega$ -sahənin tezliyi,  $E_0$ -sahənin intensivliyinin amplitud qiymətidir. Elektrodinamikadan məlum olduğu kimi, dəyişən dipol özündən elektromaqnit dalğaları şüalandırır (səpir). Bu şüalanma sahəsinin intensivlik vektoru

$$\vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2 r^3} \vec{r} (\vec{r} \times \vec{p}) \quad (21.8)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada  $c$ -ışığın vakuumdakı sürəti,  $\vec{r}$ -səpici mərkəz-dən müşahidə nöqtəsinə yönələn radius-vektordur (şəkil 21.7).



Şəkil 21.7. Işığın molekuldan səpilməsi



Bu molekulyar səpilmə Releyin adı ilə bağlıdır. O, özündə  $N$  molekul saxlayan  $V$  həcmindən səpilən işığın intensivliyi ( $J$ ) üçün Reley qanununun

$$J = J_0 \frac{16\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} N_0 V \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (21.9)$$

ifadəsini almışdır. Burada  $\lambda$ -ışığı dalğasının uzunluğu,  $N_0$ - $1\text{sm}^3$ -də olan molekulların sayı,  $\varphi$ -səpilmə bucağıdır.

b) *İşığın qazlardan səpilməsi*. Asanlıqla göstərmək olar ki, ideal bircinsli mühitdə işığın səpilməsi müşahidə olunmur. Bəs qazlardan işığın səpilməsi nəyə görə müşahidə olunur? Bunun səbəbi kimi qazlarda (atmosferdə) olan toz hissəcikləri, su damcıları və bir sıra qeyri-bircinslikləri göstərmək olar. Lakin bu səpilmə molekulyar səpilmə deyildir. Eynşteyn və Smoluxovski ilk dəfə göstərmişlər ki, istənilən mühitdə hissəciklərin istilik hərəkəti nəticəsində fluktuasiya xarakterli qeyri-bircinsliklər yaranır və elə istilik hərəkəti nəticəsində də yox ola bilərlər. Bu zaman səpilmənin səbəbi verilmiş anda qazın müxtəlif elementar həcmərdəki molekulların sayının bərabər olmamasıdır ( $\Delta N \neq 0$ ). Elementar həcmərin yaratdıqları həqiqi sahə ilə sahənin orta qiymətindəki  $\Delta E$ -fərqi (bu fərq  $\Delta N = N - \bar{N} \neq 0$  olması hesabına yaranır).

$$\Delta E = E_g - \bar{E}_g = \frac{\omega^2}{c^2 r} \Delta N \cdot \alpha E \sin \varphi \quad (21.10)$$

kimi olur.

Buradan bir elementar həcmdən səpilən işığın intensivliyi üçün  $\bar{E}^2 = J_0$  qəbul etsək,

$$i_g = \overline{\Delta E^2} = J_0 \frac{\omega^4}{c^4 r^2} \overline{(\Delta N)^2} \cdot \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (21.11)$$

alırıq. Statistik fizikadan məlum olduğu kimi, ideal qazlar üçün  $\overline{(\Delta N)^2} = N_0 \cdot \nu$  yazmaq olar.

Hissəciklərin sayının fluktuasiyalarının bir-birindən asılı olmadığını qəbul etsək tam intensivlik üçün

$$J = J_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 \cdot V \cdot \alpha^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.12)$$

alırıq. Bu ifadə, göründüyü kimi, Reley qanunu ilə üst-üstə düşür.

c) *İşığın mayelərdən səpilməsi*. Eynşteyn nəzəriyyəsi. Yuxarıda gördük ki, səpilmənin səbəbi sıxlığın və temperaturun istilik hərəkəti nəticəsində yaranan fluktuasiyalarıdır. Bu fluktuasiyalar öz növbəsində dielektrik sabitinin ( $\epsilon$ ) fluktuasiyasına gətirib çıxarır ( $\Delta \epsilon$ ). Asanlıqla göstərmək olar ki,  $V$  həcmində səpilən işığın intensivliyi ( $J$ ) dielektrik nüfuzluğunun fluktuasiyası ilə  $\overline{(\Delta \epsilon)^2}$  aşığıdakı kimi əlaqədardır:

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V (\overline{\Delta \epsilon})^2 \cdot \nu \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.13)$$

Dielektrik nüfuzluğunun fluktuasiyası  $(\Delta\varepsilon)^2$  isə sıxlığın və temperaturun fluktuasiyaları  $(\Delta\rho, \Delta T)$  ilə

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \cdot \Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho \cdot \Delta T \quad (21.14)$$

kimi əlaqədardır.

Buradan  $(\Delta\varepsilon)^2$  üçün

$$(\Delta\varepsilon)^2 = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 \cdot (\Delta\rho)^2 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho^2 \cdot \Delta T^2 \quad (21.15)$$

yazmaq olar. (Məlum səbəblərdən  $\Delta\nu \cdot \Delta T = 0$  olduğundan bu vuruq olan hədd sıfıra bərabərdir). Termodinamikadan sıxlığın və temperaturun fluktuasiyalarının

$$(\Delta\rho)^2 = -kT\beta_T \cdot \frac{\rho^2}{\nu} \quad (21.16)$$

və

$$(\Delta T)^2 = \frac{kT^2}{\rho \cdot C_p \cdot \nu} \quad (21.17)$$

kimi olduğunu nəzərə alsaq ( $C_p$ -sabit həcmdəki istilik tutumudur) işığın mayelərdən səpilməsinin intensivliyi üçün məşhur Eynşteyn düsturunu alırıq:

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} \cdot V k T \beta_T \left(\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.18)$$

Burada  $k$ -Bolsman sabiti,  $\beta_T$ -izotermik sıxılma əmsəlidir.

ç) *İşığın məhlullardan səpilməsi*. Məhlullarda əlavə fluktuasiya növü-konsentrasiyanın fluktuasiyası yaranır. Konsentrasiyanın fluktuasiyası sıxlığın və temperaturun fluktuasiyalarından asılı olmadan yaranır və ona görə də səpələn şüaların tam intensivliyi üç toplamanın cəmi kimi müəyyən olunur:

$$J = J_s + J_T + J_k \quad (21.19)$$

$J_s$ ,  $J_T$  və  $J_k$ -uyğun olaraq sıxlığın, temperaturun və konsentrasiyanın fluktuasiyaları hesabına səpələn işığın intensivlikləridir. Ümumiyyətlə, həm təmiz mayelərdən, həm də məhlullardan işığın səpilməsi dielektrik nüfuzluğunun hesabına baş verir. Ona görə (21.20) düsturunu dəyişmədən məhlullara da aid etmək olar.

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} V (\overline{\Delta\varepsilon^2}) \nu \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.20)$$

məhlulun izotrop olduğunu qəbul etsək və temperatur fluktuasiyası hesabına səpilməni nəzərə almasaq ikikomponentli məhlul üçün

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho + \frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\Delta c \quad (21.21)$$

və buradan

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \cdot \overline{\Delta\rho^2} + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 \cdot \overline{(\Delta c^2)} \quad (21.22)$$

ifadələrini alırıq. (21.22)-dən istifadə edərək və səpilmə işığın intensivliyindən səpilmə əmsalına ( $R = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{V}$ ,  $J_0$ -düşən işığın intensivliyi,  $J$ -90° bucaq altında səpilmə işığın intensivliyidir) keçsək, alırıq:

$$R_{90} = \frac{Jr^2}{J_0 \cdot V} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 \overline{(\Delta c^2)} \nu \quad (21.23)$$

alırıq. (21.23) ifadəsindən görünür ki, səpilmə əmsalını tapmaq üçün  $\overline{\Delta c^2}$  və  $\nu$ -nin qiymətlərini bilmək lazımdır. Konsentrasiyanın fluktuasiyasını tapmaq üçün  $\nu$ -həcmində konsentrasiyanın  $\Delta c$  qədər dəyişməsinə buna sərf olunan işlə, başqa sözlə sabit təzyiqdə və temperaturdan sərbəst Gibbs enerjisinin ( $G$ ) dəyişməsi ilə ifadə etməklə tapmaq olar. Sadə hesablamalar nəticəsində  $\overline{\Delta c^2}$  üçün

$$\overline{\Delta c^2} = RT \left( N_A \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)^{-1} \frac{V_m}{\nu} \quad (21.24)$$

ifadəsi alınmışdır. (21.24)-ni (21.23)-də yazsaq

$$(R)_{90} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 RT \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)^{-1}_{P,T} V_m \quad (21.25)$$

alırıq. Burada  $V_m$ -molyar həcmdir. Nəhayət məhlulların termodinamikasından məlum olan və onların fazalara ayrılmasına qarşı sabitlik ölçüsü kimi

qəbul olunan  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T}$  kəmiyyətini və ya onunla əlaqədar olan konsentrasiya-

sının fluktuasiyası adlanan adsız

$$\frac{1}{f} = \frac{C_1 C_2}{RT} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T} \quad (21.26)$$

kəmiyyətindən istifadə etməklə və  $\frac{\partial\varepsilon}{\partial c} = 2n \frac{\partial n}{\partial c}$  olduğunu nəzərə almaqla  $(R)_{90}$

üçün son

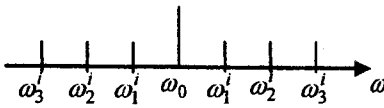
$$(R)_{90} = \frac{n^2}{2\lambda^4 N_A} \left(2n \frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \left(\frac{9n^2}{(2n^2+1)(n^2+2)}\right)^2 \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot f \quad (21.27)$$

düsturunu alırıq.

Yuxarıda qeyd olunanlar göstərir ki, işığın səpilməsi metodu bütövlükdə maddələrin quruluşlarının onların atom və molekullarının ölçülərini, quruluşlarını və müxtəlif qarşılıqlı təsirləri öyrənməyə imkan verir.

### § 21.8 İşığın kombinasiyon səpilməsi

İlk zamanlar hesab edilirdi ki, səpilən və səpilməmiş işığın spektrləri uzundalğalı oblastda spektral xətlərin intensivləri ilə fərqlənirlər. Lakin dəqiq tədqiqatlar göstərdi ki, (Roman, Q.S.Landsberq və L.N.Mandelştom, 1928 il) səpilən işığın spektrində düşən işığı xarakterizə edən xətlərdən başqa bu xətləri müşayiət edən əlavə xətlər də (peyklər) müşahidə olunur. Müəyyən olunmuşdur ki, a) peyk xətlər düşən işığın spektrində olan hər bir xətti müşayiət edirlər; b) ilkin xəttin (əsas xəttin) tezliyi ilə onu müşayiət edən xəttin tezliklərinin qiymətləri ( $\nu'$ ,  $\nu''$ ,  $\nu'''$ ...) arasındakı fərq səpən maddə üçün xarakterikdir və onun molekullarının məxsusi tezliklərinə – rəqsi hərəkətlərinin (infraqırmızı oblast) və fırlanma hərəkətlərinin (mikrodalğa oblast) tezliklərinə bərabərdir; b)  $\Delta\omega_1 = \omega_0 - \omega' = \omega'_1$ ,  $\Delta\omega_2 = \omega_0 - \omega'' = \omega'_2$ ,  $\Delta\omega_3 = \omega_0 - \omega''' = \omega'_3$ . Əlavə xətlər həyəcanlaşdırıcı xəttin hər iki tərəfində simmetrik yerləşən xətlər sistemindən ibarətdir:  $\omega_0 - \omega_2 = \omega_3 - \omega_0$ , burada  $\omega_2$  həyəcanlaşdırıcı xəttin, ondan böyük dalğa uzunluqları



Şəkil 21.8

oblastında yerləşən peyklərinin tezliklərini,  $\omega_\delta$  - isə kiçik dalğalar oblastında yerləşən peyklərin tezliklərini xarakterizə edir (şəkil 21.8).

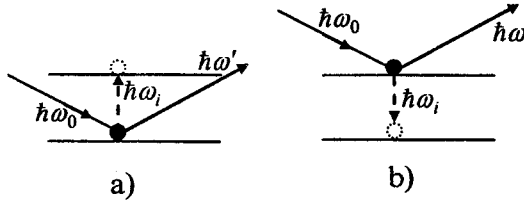
Temperatur artdıqca «bənövşəyi» peyklərin intensivliyi sürətlə artır.

İşıq kvantları haqqında təsəvvürlərdən istifadə etməklə kombinasiyon səpilmənin məğzini başa düşmək olar. Bu təsəvvürlərə görə  $\omega_0$  tezliyi ilə rəqs edən atomu və ya molekulu  $\hbar\omega_0$  enerji ehtiyatına malikdir və  $\omega_0$  tezlikli işıq şüalandıra bilər. Bu nöqtəyi-nəzərdən işığın molekullardan səpilməsinə işıq kvantlarının toqquşması, yəni fotonların molekullarla toqquşması kimi baxmaq olar. Bu toqquşma nəticəsində fotonlar istiqamətini dəyişirlər, yəni səpilirlər. Fotonların molekullarla toqquşması həm elastiki, həm də qeyri-elastiki ola bilər. Birinci halda molekulun enerjisi və fotonun  $\omega_0$  tezliyi dəyişirlər. Bu Reley səpilməsinə uyğun gəlir. Qeyri-elastiki toqquşma zamanı isə fotonun enerjisi verilmiş molekulun rəqsi hərəkətinə uyğun enerji kvantının miqdarı qədər ( $\hbar\omega_0$ ) azala və ya arta bilər. Əgər işıq rəqs halında olmayan molekulla toqquşursa (qarşılıqlı təsirdə olursa), onda o enerjisinin bir hissəsini molekula verir və kiçik tezlikli (kiçik enerjili) şüalanmaya çevrilir (qırmızı peyk,  $\omega_2$ ). Bu proses  $\hbar\omega^1 = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_1$  və ya  $\omega^1 = \omega_0 - \omega_1$  tənlikləri ilə təsvir olunur (şəkil 21.9a). Burada  $\omega_0$  – həyəcanlaşdırıcı (düşən) işığın tezliyi,  $\omega_1$  – molekulun rəqs tezliyidir. Əgər işıq rəqs halında olan molekula, yəni  $\hbar\omega$ : enerjisinə malik molekula təsir edirsə, o molekuldan bu

enerjini alaraq böyük tezlikli (böyük enerjili) bənövşəyi ( $\omega_0$ ) şüalanmaya çevrilir (şəkil 21.9b):

$$\hbar\omega^1 = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_i \quad \text{və ya} \quad \omega^1 = \omega_0 + \omega_i$$

Rəqsi hərəkət halında olan (artıq enerjisi olan) molekulların sayı həyəcanlaşmamış molekulların sayından çox-çox az olduğundan bənövşəyi peykin intensivliyi xeyli kiçik olmalıdır. Temperatur artdıqda həyəcanlaşmış molekulların sayı kəskin artdığından bənövşəyi peyklərin (xətlərin) intensivliyi də sürətlə artır. Hər iki mülahizə təcrübədə təsdiq olunur. Təsvir olunan sadələşmiş nəzəriyyə bir sıra məqamları izah edə bilmir. Sözsüz ki, daha təkmilləşmiş kvant nəzəriyyəsini tətbiq etməklə həmin məqamlara aydınlıq gətirmək olar.



Şəkil 21.9

Lakin bu məsələlərə müəyyən dərəcədə klassik təsəvvürləri tətbiq etməklə də aydınlıq gətirmək olar.

Məlumdur ki, optik bircinsliliyin pozulması  $N \cdot \alpha$  hasilinin dəyişmələri ilə müəyyən olunur ( $N$ -vahid həcmdəki molekulların sayı,  $\alpha$  molekulun polyarlaşma əmsalındır).  $N$ -nin fluktuasiyası Reley səpilməsini,  $\alpha$ -nın fluktuasiyası isə səpilmənin digər səbəbi ola bilər. Polyarlaşmanın dəyişməsi molekulun ayrı-ayrı hissələrinin (atomlarının) rəqsi hərəkətləri zamanı onların konfigurasiyalarının dəyişməsi hesabına baş verə bilər.

Belə rəqsi hərəkətlər zamanı atomların yerdəyişmələri molekulun elektronlara təsir edən daxili elektrik sahəsini dəyişdirir. Işığın təsiri ilə bu elektronların yerdəyişməsi molekulun polyarlaşmasını müəyyən etdiyindən bu dəyişmələrin elektronların yerdəyişməsini asanlaşdırması və ya çətinləşdirməsi  $\alpha$ -nın dəyişməsinə səbəb olur.

Polyarlaşma əmsalları ( $\alpha_i$ ) maddənin orta polyarlaşma əmsalından ( $\alpha_0$ ) fərqli olan molekullar bütün maddə boyu təsadüfi hadisələr qanunu üzrə paylanmış olurlar. Eyni zamanda bu molekulların rəqsləri müxtəlif fazalara malik olurlar. Bütün bunlar sındırma əmsalının fluktuasiyasına, yəni optik bircinsliliyinin işığın səpilməsinə gətirən pozulmasına səbəb olurlar.

Aydındır ki, polyarlaşmanın molekullarını atomların rəqsləri nəticəsində göstərilən dəyişmələri periodik xarakter daşıyır. Ona görə də sözsüz ki, səpilmən işığın intensivliyi bu daxili molekulyar rəqslərin  $\omega_i$  tezliyi ilə dəyişəcəkdir. Beləliklə, səpilmən işıq artıq  $\omega_i$  tezliyi ilə modulyasiya olunmuş işıq olacaqdır, yəni səpilmən işıq  $\omega_0 \pm \omega_i$  tezlikli işığa uyğun gələcəkdir. Səpilmən işığın tezliyi düşən işığın və daxili molekulyar rəqslərin tezlikləri ilə kombinasiya təşkil etdiyindən bu növ səpilmə kombinasiyon səpilmə adlanır.

Kombinasiya səpilməsi spektrləri infraqırmızı spektrlərdən təbiətə fərqləndiyi üçün molekulun quruluşu haqqında əlavə məlumat əldə etməyə imkan verir. Məsələn,  $C=C$ , və  $C \equiv C$  rabitələrinin valent rəqslərinə uyğun udma zolaqlarının intensivliyi infraqırmızı spektrlərdə çox kiçik, kombinasiya səpilməsinin rəqs spektrlərində isə böyükdür. Bir qayda olaraq infraqırmızı spektrlərdə polyar rabitələrin rəqsləri və asimmetrik növlü rəqslər daha yaxşı göründüyü halda, kombinasiya səpilməsinin rəqs spektrlərində polyarlığı az olan rabitələrin simmetrik rəqslərinə uyğun zolaqlar daha böyük intensivliyə malik olur. Bundan başqa kombinasiya səpilməsi spektrlərində OH qrupunun rəqslərinə ensiz və zəif xətlər uyğun gəldiyinə görə kombinasiya səpilməsi spektroskopiyasında həlledici kimi spirt və sudan istifadə etmək olar.

Deməli, kombinasiya səpilməsi spektrləri və infraqırmızı spektrlər bir-birini tamamlayır.

Kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrlərində molekulun sıfırdan fərqli elektrik dipol momentinə malik olması məhdudluğu yoxdur. Məhz buna görə də kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrlərinin tədqiq edərək eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekul haqqında dəqiq məlumatlar əldə edilmişdir. Təcrübələr zamanı zolaqlar tezlikləri fırlanma keçidlərinə uyğun gələn stoks xətləri şəklində müşahidə edilmişdir.

Kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrinin alınması üçün molekulun polyarizəlməsi fırlanma oxuna perpendikulyar istiqamətdə anizotrop olmalıdır, yəni fırlanma oxuna perpendikulyar olan müstəvi üzərində müxtəlif istiqamətlərdə onun polyarizəlmə müxtəlif olmalıdır. Molekul üç və daha yüksək tərtibli fırlanma oxuna malikdirsə, bütün istiqamətlərdə onun polyarizəlməsi eyni olur və molekulun bu oxa nəzərən fırlanması kombinasiya səpilməsi spektri üçün fəal deyildir. Lakin başqa fırlanmalar bu spektr üçün fəal ola bilər.

Kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrlərinin mürəkkəb molekulara tətbiqi məhduddur. 21.6 cədvəlində kombinasiya səpilməsi spektroskopiyası vasitəsilə bəzi molekul üçün tapılmış kəmiyyətlər verilmişdir.

**Cədvəl 21.6**

**Kombinasiya səpilməsindən tapılmış bəzi molekulyar sabitlər**

Molekul	Rabitənin uzunluğu, nm	Rəqs, $\text{sm}^{-1}$
$\text{H}_2$	$0,07413 \pm 0,00001$	4395,2
$\text{N}_2$	$0,10976 \pm 0,00001$	2359,6
$\text{F}_2$	$0,1418 \pm 0,0001$	802.1
$\text{CS}_2$	$0.1553 \pm 0.0005$	656.6 (simmetrik valent)
$\text{CH}_4$	$0,1094 \pm 0,0001$	2914,2 (simmetrik valent)

## § 21.9. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası

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.

### §21.9a. 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÷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

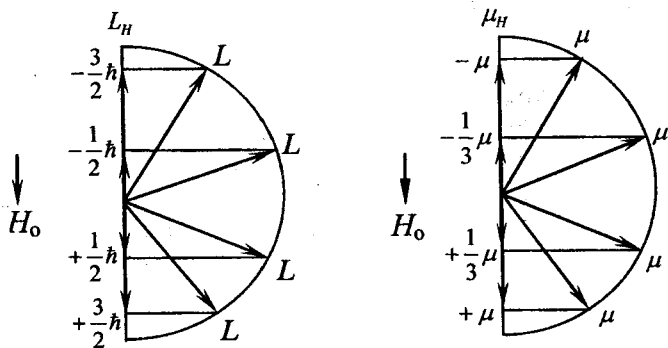
$$L = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar \quad (21.28)$$

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.

$$L_H = m\hbar \quad m = -J \dots 0 \dots + J \quad (21.29)$$

Spini  $J=3/2$  olan nüvə sistemi üçün mexaniki momentin və maqnit momentinin xarici sahə istiqamətində proyeksiyaları 21.10 şəklində göstərilmişdir.

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



Şəkil 21.10

$$-\mu, -\left(\frac{J-1}{J}\right)\mu, \dots, \left(\frac{J-1}{J}\right)\mu, +\mu, \quad (21.30)$$

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

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

$$\gamma_H = \frac{e}{2m_H c} \quad (21.31)$$

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

### § 21.9 b. Nüvələrin maqnit sahəsində enerji səviyyələri

Xarici  $H_0$  maqnit sahəsində nüvənin  $E$  enerjisinin qiyməti aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$E = E_0 + \Delta E \quad (21.32)$$

Burada  $E_0$  - sərbəst nüvənin enerjisi,  $\Delta E$  enerjinin dəyişməsi və ya nüvənin xarici sahədə potensial enerjisidir.

Xarici maqnit sahəsində nüvənin potensial enerjisi isə

$$\Delta E = -(\vec{\mu}\vec{H}) = -\mu H_0 \cos\alpha = -\mu_H H_0 \quad (21.33)$$



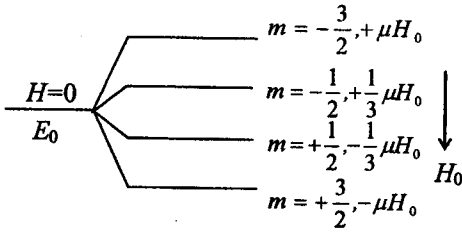
olur. Burada  $\mu_H$  - nüvənin maqnit momentinin sahə istiqamətindəki proyeksiyasıdır. Proeksiyaların (21.30) qiymətlərini nəzərə alsaq, onda nüvənin  $\Delta E$  enerjisi

$$-\mu H_0, -\frac{J-1}{J}\mu H_0, \dots, +\frac{J-1}{J}\mu H_0, \mu H_0 \quad (21.34)$$

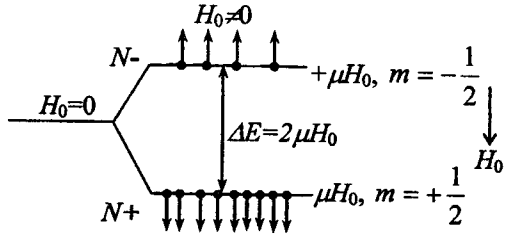
diskret qiymətlərini alar. Xarici sahə olmadıqda nüvənin enerji halı cırılmış olur,  $2J+1$  sayda halın enerjisi eyni bir  $E_0$  qiymətinə malik olur, xarici sahədə isə bu cırılma aradan qalxır və enerji səviyyəsi  $2J+1$  sayda enerji səviyyəsinə parçalanır.

Spini  $J = \frac{3}{2}$  olan nüvə üçün enerji səviyyəsinin maqnit sahəsində

parçalanması 21.11 şəklində göstərilmişdir. Əgər nüvənin spini  $J = \frac{1}{2}$  olarsa, maqnit sahəsi olmadıqda onun ikiqat cırılmış enerji səviyyəsi, maqnit sahəsində iki alt səviyyəyə parçalanacaq.



Şəkil 21.11



Şəkil 21.12

Tutaq ki, spini  $J = \frac{1}{2}$  olan nüvə sistemi istilik tarazlıq halındadır (şəkil 21.12). 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:

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{2\mu H_0}{kT}} \approx 1 + \frac{2\mu H_0}{kT} = 1 + 10^{-6} \quad (21.35)$$

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

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.

### § 21.9 c. Maqnit rezonans udulması

Əgər yuxarıda 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

$$h\nu_0 = 2\mu H_0 \quad (21.36)$$

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 (21.36) ifadəsini başqa cür də yazmaq olar.

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (21.37)$$

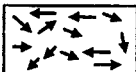
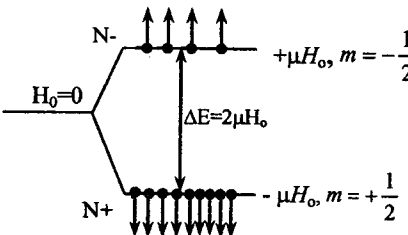
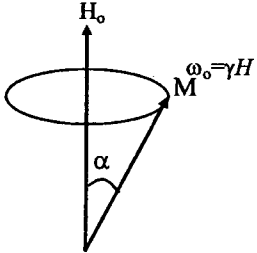
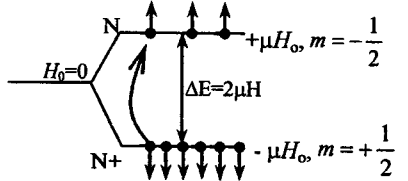
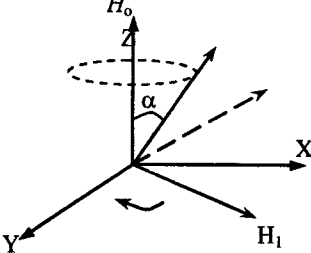
Burada  $\omega_0$ - dairəvi tezlik,  $\gamma$  - hiromaqnit nisbətidir. Rezonans tezliyini qiymətləndirək. Əgər sabit birincisli xarici maqnit sahəsinin qiymətini  $H_0=10000$  qaus götürsək, proton üçün  $\omega_0 \sim 40$  MHS olar. Göründüyü kimi, nüvə maqnit rezonansında işçi tezlik radiodalğaların tezlikləri oblastına düşür.

Nüvə maqnit rezonansının kvantmexaniki nəzəriyyəsi Blomberqen, Persell, Paund tərəfindən, klassik nəzəriyyəsi isə Blox tərəfindən verilmişdir. 21.13 şəklində nüvə maqnit rezonansına klassik və kvant mexaniki baxımların müqayisəsi verilmişdir.

1. Sabit birincisli xarici maqnit sahəsi  $H_0$  və dəyişən elektromaqnit sahəsi  $H_1$  olmadıqda ( $H_0=0$ ,  $H_1=0$ ) 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 ( $E_0$ ) eyni olur.

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

2. Nüvə sistemi sabit birincisli xarici maqnit sahəsinə ( $H_0$ ) 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  $\left( \omega_0 = \omega_L = \frac{eH}{2mc} \right)$  fırlanırlar. Bunun səbəbi maqnit sahəsinin nüvənin maqnit momentinə təsir etdiyi cüt qüvvənin

Kvant mexaniki baxım	Klassik baxım
<p>1. <math>H_0 = 0, H_1 = 0</math></p> <p style="text-align: center;"><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 \quad \vec{\delta} = (\vec{\mu} \times \vec{H}) = 0</math></p> <p>b) <math>\omega = \omega_0 \quad \vec{\delta} = \text{const} \neq 0 \quad \omega_0 = \gamma H_0</math></p>

Şəkil 21.13

yaratdığı  $\vec{\delta} = (\vec{M} \times \vec{H})$  fırlanma momentidir. Bu zaman maqnit momentinin xarici sahədəki hərəkətinin klassik tənliyi:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{H}] \quad (21.37)$$

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 fırlanırlarından, 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 enerjisi kvantı  $h\nu_0$ -səviyyələrin enerjiləri

arasındaki 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 udurlar və həyəcanlaşmış hala keçərlər, yəni nüvə maqnit rezonans udulması baş verər.

Klassik baxımdan bu hadisənin analoqunu tapmaq qismən çətindir. Əvvəla, nüvə sisteminə təsir edəcək elektromaqnit sahəsinin (dalğasının) polarizəlmə halını da, daha dəqiq desək, polarizəlmə müstəvisinin sabit birincisli xarici maqnit sahəsinə nəzərən vəziyyətini bilmək lazımdır. Bütün 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 polarizə

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 polarizə olunmuş  $\omega$  tezliyi ilə fırlanan  $H_1$ - sahəsi ilə təsir etmək lazımdır. Bu sahədə nüvələrə fırlanma momenti  $\vec{\delta}_1 = (\vec{H}_1 \times \vec{M})$  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.

## § 21.10. Nüvə kvadrupol rezonansı spektroskopiyası

Məlumdur ki, spin kvant ədədi  $I \geq 1$  olan nüvə kvadrupol momentinə malikdir. Belə kvadrupol nüvə elektron buludunun asimmetrik paylanması nəticəsində yaranmış birincisli olmayan elektrik sahəsində yerləşdikdə bu nüvə ilə həmin elektrik sahəsi arasında qarşılıqlı təsir baş verir və özü də bu qarşılıqlı təsirin enerjisi elliptik kvadrupol nüvənin mümkün olan müxtəlif oriyentasiyaları (yönəlmələri) üçün müxtəlifdir. Nüvənin kvadrupol momenti nüvədə elektrik yükünün paylanması üçün sferik simmetrik olmaması sayəsində əmələ gəldiyi üçün o, maqnit deyil, elektrik kvadrupol momentidir. Bu momentin fəzada mümkün olan oriyentasiyaları kvantlanmışdır. Belə ki, nüvə fəzada

nüvə maqnit kvant ədədi  $m_1$  ilə xarakterizə olunan  $2I+1$  sayda oriyentasiyaya malik ola bilər ( $m_1=I, I-1, \dots, 0, \dots, -I+1, -I$ ). Bu zaman nüvənin müsbət yükünün ən çox hissəsinin ətrafındakı elektron yükünün ən çox hissəsinə yaxın yerləşməsinə uyğun olan oriyentasiya ən kiçik enerji səviyyəsinə uyğun gəlir. Müxtəlif oriyentasiyalar üçün enerjilərin fərqi o qədər də böyük deyildir. Əgər nüvə sferikdirsə ( $I=0$  və ya  $I=1/2$ ) və ya baxılan nüvənin ətrafındakı elektron buludu sferikdirsə (məsələn, Cl ionu), onda nüvənin bütün oriyentasiyaları bir-birinə ekvivalentdir və uyğun kvadrupol enerji halları cırlaşmışdır.

Nüvə kvadrupol rezonansı (NKR) üzrə təcrübələrdə asimmetrik sahədə yerləşən kvadrupol nüvənin müxtəlif oriyentasiyaları arasında keçidlərin baş verməsi üçün radiotezlik oblastına düşən şüalanmadan istifadə olunur. Nüvənin əhatə edən elektron örtüyünün asimmetriyasına müxtəlif quruluş və elektron effektlərinin təsirini öyrənməklə birləşmənin quruluşu haqqında məlumat almaq olar. Bundan başqa radiotezlikli şüalanmanın udulması zamanı kvadrupol enerji səviyyələri arasındakı fərqi bilavasitə ölçülməsi qazın sırf fırlanma (mikrodalğa) spektrinin incə quruluşunu tədqiq etməyə imkan verir. Nüvənin müxtəlif oriyentasiyaları ətalət momentlərinin azacıq fərqlənməsinə səbəb olur ki, bu da mikrodalğa spektrinin incə quruluşuna səbəb olur. Radiotezlikli şüaların udulmasının bilavasitə ölçülməsi bərk maddələrdə həyata keçirilməlidir. Çünki qazda və ya mayədə molekulların fırlanması nəticəsində sahənin qradiyenti ortalanır və kvadrupol səviyyələrinin parçalanması baş vermir.

Müxtəlif səviyyələrin enerjiləri fərqi, və deməli, keçidlərin tezliyi valent elektronların yaratdığı sahənin qradiyentindən və nüvənin kvadrupol momentindən asılıdır. Kvadrupol momenti  $eQ$  nüvədə elektrik yükünün paylanmasının sferik simmetrik paylanmadan meylini kəmiyyətə xarakterizə edir. Baxılan izotop üçün bu kəmiyyət sabitdir. Kvadrupol momentinin vahidi SQSE yük vahidi  $\text{sm}^2$  kimidir. Lakin bir çox hallarda kvadrupol momentini  $Q$  kimi göstərir və  $\text{sm}^2$  ilə ölçürlər. Məsələn,  $^{35}_{17}\text{Cl}$  nüvəsinin spini  $I=3/2$ , kvadrupol momenti  $Q$  isə  $-0,08 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^2$ -dir. Burada mənfi işarəsi göstərir ki, nüvədə yükün paylanması spin oxu istiqamətində basıqdır.

Kvadrupol enerji səviyyələrinin parçalanmasına təsir edən digər amil molekulda elektronların baxılan nüvədə yaratdığı sahənin  $q$  qradiyentidir. Kvadrupol səviyyələrinin parçalanması  $eQ$   $q$  kəmiyyəti ilə mütənəsbdir. Uyğun şəkildə seçilmiş koordinat sistemində sahənin  $q$  qradiyentinin  $x, y$  və  $z$  oxları üzrə komponentləri, uyğun olaraq,  $q_{xx}, q_{yy}$  və  $q_{zz}$  kimi işarə edilir və bu komponentlərin hər biri elektrostatik potensialın ikinci tərtib törəməsinə

bərabərdir:  $q_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$  və s. Qradiyentin hər üç komponenti sıfırdan fərqli

olduqda  $q_{zz}$  ilə ən böyük qradiyenti,  $q_{yy}$  ilə qradiyentin  $q_{zz}$ -dən kiçik qiymətini,  $q_{xx}$  ilə isə ən kiçik qradiyenti işarə etmək qəbul olunmuşdur.  $q_{zz} = q_{yy} = -q_{xx}$  olduqda sahənin qradiyenti sferik olur və nüvənin bütün oriyentasiyaların elektron yükü ilə qarşılıqlı təsiri eyni olduğundan bütün kvadrupol enerji

səviyyələri cırılmışdır.  $q_{zz} \neq q_{yy} = q_{xx}$  olduqda  $z$  oxuna nəzərən aksial simmetriya mövcuddur. Məhz bu növ molekulların NKR spektrləri yaxşı öyrənilə bilər. Aksial simmetriyaya malik molekullarda  $q_{zz}$  kəmiyyətini  $q$  ilə işarə edərək sahənin ən böyük qradiyentinin  $z$  oxu boyunca, yəni yüksək tərtibli simmetriya oxu boyunca yerləşdiyini qəbul edirlər. Məsələn,  $\text{Cl}$  və  $\text{CH}_3\text{Cl}$  molekullarında xlor atomları aksial simmetriya ilə xarakterizə olunur və  $\text{Cl}_2$  molekulunda  $z$  oxu rabitə xətti boyunca,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  molekulunda isə C-Cl rabitə xətti boyunca yönəlmişdir.

Aksial simmetrik sahədə kvadrupol enerji səviyyələri

$$E_m = \frac{eQq[3m^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)} \quad (21.38)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada  $I$ -nüvə spin kvant ədədi,  $m$ -nüvə maqnit kvant ədədir.

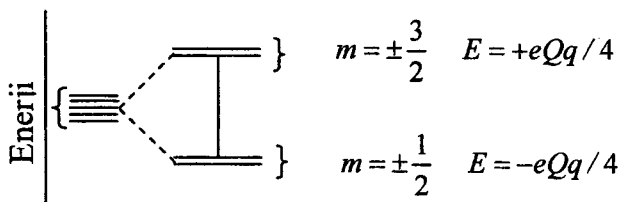
Nüvənin spini  $I=3/2$  olduqda  $m=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  qiymətləri alınır.  $m=3/2$  olduqda (21.38) ifadəsindən enerji üçün  $E_{3/2} = \frac{eQq}{4}$  qiyməti alınır. (21.38)

ifadəsinə  $m$  kvant ədədinin kvantu daxil olduğundan  $m=-3/2$  qiyməti üçün də həmin nəticə alınır. Başqa sözlə, ikiqat cırılmış enerji səviyyəsi alınır:

$E_{\pm 3/2} = \frac{eQq}{4}$ . Həmin qayda ilə  $m=\pm 1/2$  halları da ikiqat cırılmışdır:

$E_{\pm 1/2} = -\frac{eQq}{4}$  21.9 şəklində ox ilə göstərilmiş keçidin enerjisi

$$\Delta E = \frac{eQq}{4} - \left(-\frac{eQq}{4}\right) = \frac{eQq}{2} \text{ olar.}$$



Şəkil. 21.14. Kvadrupol enerji səviyyələri:  
a- sferik simmetrik sahədə; b- aksial simmetrik sahədə

Beləliklə, spini  $I=3/2$  olan nüvə üçün aksial simmetrik sahədə bir dənə keçid ola bilər və udulma tezliyinə əsasən  $eQq$  kəmiyyətini bilavasitə hesablamaq olar:  $\Delta E = \frac{eQq}{2} = h\nu$  və ya  $eQq = 2\Delta E = 2h\nu$ . Bu kəmiyyət adətən tezlik vahidi ilə (MHs) ölçülür. Yuxarıda baxılan hal üçün  $eQq$  kəmiyyəti NMR keçidinin ikiqat tezliyinə bərabər olmalıdır.

(21.38) ifadəsini tətbiq edərək aksial simmetrik sahələrdə spin kvant ədədi  $I$  digər qiymətə malik olan başqa nüvələr üçün də keçidlərin sayını və keçidin tezliyi ilə  $eQq$  arasındakı münasibəti tapmaq olar.

Əgər  $q_{zz} \neq q_{yy} \neq q_{xx}$  olarsa, onda sahənin qradiyenti qeyri-simmetrikdir və belə molekullar üçün spektrlər aksial simmetriyaya malik sahə qradiyenti olan molekulların spektrlərinə nisbətən xeyli mürəkbədir. Bu halda  $eQq$  kəmiyyətini tapmaq üçün asimmetriya parametri  $\eta$  daxil edilir:

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \quad (21.39)$$

Onda  $I=3/2$  olan nüvənin enerji səviyyələri (21.38) ifadəsi ilə deyil

$$E_{\pm 3/2} = \frac{3eQq\sqrt{1+\eta^2/3}}{4I(2I-1)} \quad (21.40)$$

$$E_{\pm 1/2} = \frac{-3eQq\sqrt{1+\eta^2/3}}{4I(2I-1)} \quad (21.41)$$

düsturları ilə təyin olunur. (21.40) və (21.41) düsturları ilə təyin olunan enerjilərin  $\Delta E$  fərqi və  $\Delta E = hv$  düsturuna əsasən aydın olur ki, qeyri-simmetrik sahə qradiyenti olan molekullarda  $I=3/2$  olan nüvələr üçün tezliyi

$\nu = \frac{eQq}{2h}\sqrt{1+\eta^2/3}$  olan yalnız bir dənə keçid verə bilər. Lakin bu ifadəyə iki

dənə məchul  $\eta$  və  $q$  daxil olduğundan, ölçülən tezliyə görə  $eQq$  kəmiyyətini tapmaq olmaz. Bu çətinliyi aradan qaldırmaq üçün nümunəni zəif maqnit sahəsində yerləşdirərək NKR spektrlərini tədqiq edirlər. Belə ki, xarici maqnit sahəsi cırılşmamış kvadrupol enerji səviyyələrini sürüşdürür və ikiqat cırılşmış səviyyələri isə parçalayır. Beləliklə, baxılan halda maqnit sahəsində dörd dənə enerji səviyyəsi yaranır və spektrdə  $\Delta mI=1$  seçmə qaydasına uyğun olaraq  $+1/2 \rightarrow +3/2$ ,  $+1/2 \rightarrow -3/2$ ,  $-1/2 \rightarrow +3/2$ ,  $-1/2 \rightarrow -3/2$  kimi dörd dənə keçid alınır. Bu keçidlərə uyğun gələn enerji fərqlərinə  $eQq$  və  $\eta$  kəmiyyətləri daxildir. Beləliklə,  $q$  və  $\eta$  kəmiyyətlərini tapmaq üçün kifayət qədər tənlik alınır.

Qeyd edək ki, spini  $I=1, 5/2, 7/2$  və  $9/2$  olan nüvələr üçün də yuxarıdakı kimi hesablamalar aparmaq üçün kvadrupol enerji səviyyələrinin ifadələri tapılmışdır.

## § 21.11. Elektron paramaqnit rezonansı spektroskopiyası

Məlumdur ki, maqnit momenti sıfırdan fərqli olan atom maqnit sahəsində yerləşdikdə atomun hər bir enerji səviyyəsi  $2J+1$  sayda Zeyeman alt səviyyəsinə parçalanır. (Əgər atomun maqnit momenti s-halda yerləşən xarici elektron ilə müəyyən olunursa, onda alt səviyyələrin sayı ikiye bərabər olacaqdır. Çünki elektronun spini yalnız iki istiqamətdə yönələ bilər: sahə istiqamətində və sahənin əksi istiqamətində). Altsəviyyələr arasındakı məsafə

$$\Delta E = \beta_M g B \quad (21.42)$$

olar.

Fərz edək ki, induksiyası  $B$  olan sabit maqnit sahəsində yerləşən atom üzərinə tezliyi

$$\hbar \omega = \Delta E = \beta_M g B = \hbar \Delta \omega_0 g \quad (21.43)$$

şərtini ödəyən elektromaqnit dalğası düşür. Burada  $\Delta \omega_0$  -normal sürüşmədir. Gözləmək olar ki, düşən dalğanın maqnit sahəsinin təsiri altında atomda qonşu səviyyələr arasında keçidlər baş verəcəkdir (seçmə qaydasına görə yalnız  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  olan keçidlər baş verə bilər). Belə hadisə həqiqətən 1944-cü ildə Zavoyiski tərəfindən müşahidə olunmuş və elektron paramaqnit rezonansı (EPR) adlandırılmışdır. Həmin hadisəyə bu adın verilməsi aşağıdakı mülahizələr əsasında izah oluna bilər. Hadisə rezonans xarakterlidir, çünki keçidlər düşən dalğa müəyyən dəqiq tezliyə malik olduqda baş verir.

Enerji səviyyələrinin parçalanmasına səbəb elektronların orbital və spin momentlərinə malik olması nəticəsində atomun maqnit momentinin olmasıdır (qeyd edək ki, nüvənin maqnit momentinə malik olması ilə əlaqədar olaraq EPR-dən başqa nüvə maqnit rezonansı da müşahidə olunur). Haqqında bəhs etdiyimiz hadisə yalnız paraqmanit maddələrdə baş verir (diamaqnit maddələrdə atomların maqnit momentləri sıfıra bərabərdir).

(21.43) düsturundan görünür ki, rezonansı tezliklər  $\Delta \omega_0$  normal sürüşmə tərtibindədir (g vuruğu vahid tərtibindədir).  $B=10^4$  Qs olduqda

$$\omega \approx \Delta \omega_0 = \frac{\beta_M B}{\hbar} = \frac{0,927 \cdot 10^{-20} \cdot 10^4}{1,05 \cdot 10^{-27}} \approx 10^{11} \frac{\text{rad}}{\text{s}}$$

Belə tezliyə uyğun dalğanın uzunluğu bir neçə santimetr olmalıdır. Deməli, rezonans tezlikləri radiodalğaları diapazonunda yerləşir.

Elektromaqnit dalğasının təsiri altında atom eyni ehtimalla həm daha yüksək, həm də daha aşağı enerjili hala keçə bilər. Birinci halda dalğa zəifləyir, ikinci halda isə dalğa güclənir. Əgər paramaqnit maddə istilik tarazlığı halında yerləşmişdirsə, onda atomlar alt səviyyələr üzrə Bolsman qanununa uyğun olaraq paylanmış olur. Başqa, sözlə, kiçik enerjili halda yerləşən atomların sayı böyük enerjili halda yerləşən atomların sayından çoxdur. Buna görə də atomların enerjisinin artması ilə baş verən keçidlərin sayı atomların enerjisinin azalması ilə baş verən keçidlərin sayından çox olacaqdır. Bunun nəticəsində isə dalğanın intensivliyi azalacaq, çünki paramaqnit elektromaqnit şüalanmasını udur və deməli, qızır.

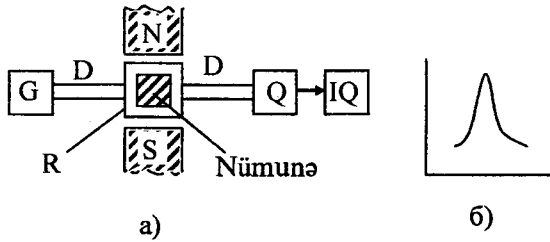
Deyənlərdən aydın olur ki, EPR sabit maqnit sahəsində yerləşmiş paramaqnit maddələrdə radiotezlikli sahənin enerjisinin seçilmiş udulmasından ibarətdir.

Yuxarıdakı mühakimələrdə fərz olunur ki, paramaqnit maddənin atomları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Əslində isə EPR praktik olaraq kristal və ya maye paramaqnitlərdə, həm də bəzi qazlarda müşahidə olunur. Kondensə olunmuş mühitlərdə isə ayrı-ayrı atomlara xarici maqnit sahəsindən başqa həm də nizamsız yönəlmiş daxili sahələr də təsir edir. Buna görə də müxtəlif atomlar



üçün rezonans tezlikləri bir-birindən azacıq fərqlənir və nəticədə EPR xətləri sonlu enə malik olur.

EPR-i tətqiq etmək üçün işlədilən qurğu radiospektroskop adlanır. Radiospektroskopun sxematik quruluşu 21.15a şəklində verilmişdir. O, K elektromaqnit dalğaları generatorundan, D dalğaötürənlərindən (dalğaötürən divarları keçirici olan borudur), elektromaqnitin qütbləri arasında yerləşdirən R rezonatorundan (rezonator divarları keçirici olan qutudur), Q qəbul-edicisindən və Qc qeydedici qurğusundan ibarətdir. Qəbuledici generatorun tezliyinə köklənir. Qeydedici qurğu olaraq ossilloqrafdan və ya özüyazan maşından istifadə olunur. Paramaqnit nümunə N rezonatorun daxilində yerləşdirilir. Təcrübənin gedişi zamanı elektromaqnitin yaratdığı maqnit sahəsi səlis dəyişdirilir. Maqnit sahəsini B induksiyasının (21.43) şərtinə uyğun qiymətində dalğanın nümunə tərəfindən intensiv surətdə udulması müşahidə olunur. Udulma əyrisi 21.15b şəklində göstərilmişdir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi o, sonlu enə malikdir.



Şəkil 21.15 Radiospektroskopun sxemi

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, EPR və NMR arasında müəyyən oxşarlıq vardır. NMR hadisəsində nüvənin maqnit momentinin tətbiq olunan sahəyə nisbətən müxtəlif yönəlməsi nəticəsində iki müxtəlif enerji səviyyəsi yaranır və bu səviyyələr arasında keçid uyğun tezliyə malik radiodalğanın təsiri altında baş verir. EPR hadisəsində isə elektronun spin momentinin istiqaməti ilə fərqlənən iki müxtəlif enerji arasınaki keçid radiotezlik və ya mikrodalğa oblastına düşən şüanı udmaqla baş verir.

EPR daxili elektron təbəqələri tam dolmamış atom və ya ionlarda məsələn, keçid elementlərinin ionlarında, elektronların sayı tək olan atom və molekullarda (H, N, NO, NO<sub>2</sub> və s.), bir və ya bir neçə cütləşmiş elektronu olan sərbəst radikallarda müşahidə olunur.

EPR spektroskopiyası radikallarda, ion radikallarda və paramaqnit kompleks birləşmələrdə cütləşmiş elektronun qonşu atomların maqnit nüvələri ilə qarşılıqlı təsirini tətqiq etməyə, radikalın quruluşu və onun əhatəsi haqqında məlumat əldə etməyə imkan verir. Ona görə də üzvi birləşmələri EPR vasitəsilə öyrənmək üçün əvvəlcə onları radikal halına salırlar. EPR spektroskopiyası metodu maddənin bütün aqreqat hallarında tətbiq oluna bilər.

EPR spektroskopiyası metodu məhlullarda sərbəst radikalları və ionları aşkar etməyə və onların konsentrasiyasını müəyyən etmək, kompleks birləşmələrdə kimyəvi rəbitənin xarakterini müəyyən etmək, kimyəvi reaksiyaların mexanizmini öyrənmək üçün geniş tətbiq olunur.

## § 21.12. Rentgen spektroskopiyası

Rentgen spektroskopiyası mürəkkəb maddələrin kimyəvi tərkibini keyfiyyətə və kəmiyyətə təyin etmək üçün rentgenspektrlərinin təhlilinə əsaslanmışdır.

Bu metod tədqiq olunan maddədə atomların effektiv yükünü və deməli, kimyəvi rəbitənin növünü müəyyən etməyə imkan verir. Bunun üçün sərbəst atomların və onların daxil olduğu birləşmələrin rentgen spektrlərində xətlərin yerləşməsinə müqayisə edirlər. Əgər atom baxılan birləşmədə effektiv yükünə malikdirsə, rentgen spektrinin xətləri sərbəst atomun spektrindəki xətlərə nisbətən sürüşmüş olur. Spektral xətlərin sürüşməsinə əsasən, uyğun hesablama metodu ilə,  $\delta$  effektiv yükü təyin olunur.

Qeyd edək ki, müxtəlif metodlarla effektiv yüklər üçün tapılmış qiymətlər bir-birinə uyğun gəlmir. Lakin  $\delta$  üçün tapılan qiymətlərə əsasən alınan mühüm nəticə ondan ibarətdir ki, birləşmələr daxilində atomların yükü böyük olmur və sırf ion birləşmələri mövcud deyildir.

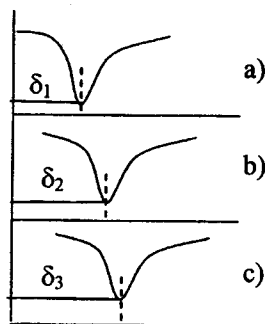
## § 21.13. Qamma-rezonans spektroskopiya

Qamma spektroskopiya atom nüvələri tərəfindən  $\gamma$ -kvantların rezonans udulmasına, yəni Mesbauer effektinə əsaslanmışdır. Nüvənin radioaktiv parçalanması zamanı həyəcanlanmış halda olan izotoplar yaranır. Onların əsas hala keçidi  $\gamma$ -şüalanma ilə müşayiət olunur. Həyəcanlanmamış atom nüvələri isə öz növbəsində  $\gamma$ -kvantları udaraq həyəcanlanmış hala keçə bilər. Lakin bu hadisə yalnız müəyyən ciddi şərtlər daxilində baş verə bilər. Məsələn, müəyyən metal lövhədə olan həyəcanlanmış  $^{57}\text{Fe}$  nüvələrinin buraxdığı  $\gamma$ -şüaları digər lövhədə olan həyəcanlanmamış  $^{57}\text{Fe}$  nüvələri uda bilər. Əgər  $\gamma$ -şüaların mənbəyi və qəbuledici müxtəlif birləşmələrin tərkibinə daxildirsə (məsələn, şüa buraxan  $^{57}\text{Fe}$  nüvəsi metalda, şüanı udan  $^{57}\text{Fe}$  nüvəsi isə  $\text{FeCl}_2$  kristalındadırsa),  $\gamma$ -şüaların udulması baş verməyəcəkdir. Bu, onunla izah olunur ki, nüvə keçidlərinin enerjisi bu nüvənin ətrafında elektron sıxlığının paylanmasından asılıdır; belə ki, birləşmənin növündən asılı olaraq eyni nüvə keçidlərini həyəcanlandırmaq üçün müxtəlif enerjilər tələb olunur. Lakin atomun kimyəvi ətrafının bu atomun nüvəsinin enerji səviyyələrinin sürüşməsinə təsiri nisbətən az olduğu üçün,  $\gamma$ -kvantları enerjisini bir qədər dəyişərək onların rezonans udulmasını əldə etmək olar. Bunun üçün  $\gamma$ -şüaların mənbəyini və ya qəbuledicisini qəbulediciyə (mənbəyə) nisbətən müəyyən sürətlə hərəkət etdirmək lazımdır. Bu zaman  $\gamma$ -kvantların enerjisi kinetik enerji qədər artacaq və ya azalacaq. Hərəkət sürətinin müəyyən qiymətində rezonans udulma, yəni Mesbauer effekti baş verir. Aydın ki, Mesbauer effektini yalnız  $\gamma$ -şüalar vasitəsilə nüvə keçidləri baş verə bilən izotoplar üçün müşahidə etmək olar.

$\gamma$ -udulmanı öyrənmək üçün işlədilən qurğu içərisində  $\gamma$ -şüalar buraxan mənbə (məsələn,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ,  $^{40}\text{K}$  və s. nüvələri) olan konteynerdən, içərisində  $\gamma$ -şüaları udan maddə, yəni tədqiq olunan nümunə yerləşən konteynerdən və nümunədən keçən  $\gamma$ -şüaları qeyd edən cihazdan ibarətdir.

21.16 şəklində qalayın bəzi birləşmələri üçün  $\gamma$ -rezonans udma spektrləri göstərilmişdir. Absis oxunda  $\gamma$ -şüalanma mənbəyinin hərəkət sürəti, ordinat oxunda isə nümunədən keçən şüalanmanın nisbi intensivliyi göstərilmişdir. Spektroqramların formasının və hərəkətlərin sürətinin müqayisəsi  $\text{SnI}_4$ - $\text{SnBr}_4$ - $\text{SnCl}_4$  sırası boyunca qalay nüvələrinin həyəcanlanma dərəcəsinin artdığını göstərir. Rezonans udulmasının sürüşmə xarakterinə görə nəticə çıxarmaq olar ki, göstərilən sıra boyunca kimyəvi rəbitənin ion xarakteri artır, yəni qalay atomunda müsbət yük artır.

Qamma-spektroskopiyaya birləşmədə elektron sıxlığının paylanma xarakterini və bu birləşmənin quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir. Bu metod filiz və minerallarda elementlərin konsentrasiyasının və halını, reaksiyaların gedişində aralıq mərhələlərini və s. tədqiq etmək üçün böyük əhəmiyyətə malikdir.



Şəkil 21.16  $\text{SnI}_4$  (a),  $\text{SnBr}_4$  (b) və  $\text{SnCl}_4$  (c) üçün  $\gamma$ -rezonans udma spektri. Şüalanma mənbəyi  $\text{SnO}_2$  birləşməsində  $^{119}\text{Sn}$  nüvəsi

#### § 21.14. Fotoelektron və rentgenelektron spektroskopiyası

Spektroskopiyanın mühüm oblastlarından biri fotoelektron və rentgenelektron spektroskopiyasıdır. Bu metodların mahiyyəti ultrabənövşəyi və ya rentgen şüalarının fotonları vasitəsilə atomdan və ya molekuldan qoparılmış elektronların enerji spektrinin öyrənilməsindən ibarətdir. Tədqiq olunan maddənin nümunəsi monoxromatik ultrabənövşəyi və ya rentgen şüalanmasına məruz qaldıqda müxtəlif enerji səviyyələrində olan elektronlar maddədən qopur. Bu zaman nümunə üzərinə düşən kvantın enerjisi və qopan elektronun ginetik enerjisi, fotoeffekt üçün Eynşteyn tənliyinə uyğun olaraq, aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$h\nu = I + E_k$$

Burada  $I$  - elektronunu qopduğu səviyyə üçün ionlaşma potensialıdır. Elektronun ginetik enerjisi enerji analizatoru adlanan cihaz vasitəsilə təyin olunur. Bu qayda ilə qeyd olunan fotoelektron və ya rentgenelektron spektri atom və ya molekulun bu və ya digər enerji səviyyəsindən qoparılmış elektronlara uyğun xətlər çoxluğundan ibarət olur. Beləliklə, fotoelektron və rentgenelektron spektroskopiyası vasitəsilə atom və molekulyar orbitalların enerjiləri haqqında məlumat əldə etmək, həmin enerjiləri ölçmək, hər bir atom orbitallarının molekulyar orbitala (həm də valent orbitalına) verdiyi payı, məskunlaşmış və boş

orbitalların enerjisini və s. təyin etmək olar.

Rentgenelektron spektroskopiyasının tətbiqinə aid bir misala baxaq. HCl molekulunun rentgenelektron spektrində iki pik alınır: qısdalğalı intensiv pik və uzun dalğalı nisbətən az intensiv pik. Bu fakt HCl birləşməsinin molekulyar quruluşunu tam təsdiq edir. Belə ki, HCl molekulunun molekulyar orbitalları rabitə əmələ gətirən  $\sigma$ -MO, rabitə əmələ gətirməyən  $\sigma^*$ -MO, Cl atomunun rabitədə iştirak etməyən  $3p_x$ - və  $3p_y$  – atom orbitallarından ibarətdir. Altı dənə valent elektronu (xlor atomundan beş, hidrogen atomundan bir dənə elektron) ardıcıl olaraq  $\sigma$ -MO,  $3p_x$  və  $3p_y$ - orbitallarda yerləşirlər,  $\sigma^*$ -MO isə boşdur. Xlor atomunun dərinədə yerləşən  $1s$  orbitalı faktik olaraq atom orbitalıdır. Qısdalğalı pik (yüksək enerji) elektronun rabitədə iştirak etməyən orbitaldan ( $3p_x$  – və  $3p_y$ -) daha dərinədə yerləşən  $1s$ -orbitala keçməsinə, uzundalğalı pik isə elektronun rabitə əmələ gətirən  $\sigma$ -molekulyar orbitaldan  $1s$ -orbitala keçməsinə uyğundur ( $1s$ -orbitaldan elektron çıxarılmışdır). Uzundalğalı pik kiçik intensivliyə malikdir. Çünki xlor atomunun  $3p_z$  . atom orbitalının  $\sigma$ -molekulyar orbitala verdiyi pay çox da böyük deyildir; xlor atomunun  $3p_z$ -atom orbitalı hidrogen atomunun  $1s$  orbitalına nisbətən çox yüksək enerji halında yerləşir. Beləliklə, rentgenelektron spektroskopiyaya metodu HCl molekulunda molekulyar orbitalların yuxarıda göstərilən sxeminin düz olmadığını və HCl molekulunun əmələ gəlməsində xlor atomunun  $3s$ -atom orbitalının da iştirak etdiyini sübut edir. Bu fakt təcrübələrdə təsdiq olunur.

Rentgenelektron spektroskopiyası həm də molekularda atomların effektiv yüklərini təyin etmək üçün tətbiq edilir.

## § 21.15. Kütlə spektroskopiyası

Atom və molekulların ionlarının və ya molekulların fraqmentlərinin maqnit və elektrik sahəsində meylinə və ya onların ginetik enerjisinə görə kütləsini təyin etmək üçün kütlə spektroskopiyası metodundan geniş istifadə edilir. İonlaşma adətən elektron dəstələrinin təsiri ilə aparılır. Bu zaman molekul elektron itirərək müsbət ion-radikala və ya elektron zəbt edərək mənfi ion-radikala çevrilir. Üzvi maddələrin kimyəvi quruluşunu öyrənmək üçün müsbət ionların kütlə spektroskopiyasından istifadə edilir. Yaranmış müsbət ion-radikalı çox zaman molekulyar ion adlandırılır. Elektron dəstəsi kifayət qədər böyük enerjiyə malik olduqda molekulyar ionun müsbət ionlara və fraqment radikallarına parçalanması davam edir. Deməli, molekulun ionlaşması zamanı çoxlu sayda ion qəlpələr yaranır. Elektron dəstəsinin enerjisi tədqiq olunan maddənin ionlaşma potensialına uyğun olduqda (8-15 eV) spektrdə molekulyar ionun piki yaranır. Elektronların enerjisi 70 eV olduqda nəinki molekulyar ion yaranır, həm də molekul fraqmentlərə parçalanır. Kütlə spektrində pikin intensivliyi yaranmış baxılan növ ionların sayı ilə düz mütənasibdir. Quruluşu tədqiq edərkən müxtəlif fraqmentlərin xətlərindən təşkil olunmuş kütlə spektri ilə ionlar mənbəyinə daxil edilmiş molekulların quruluşu arasında korrelyasiyanı müəyyən edirlər.

Kütlə spektroskopiyası tədqiq olunan maddənin molekulyar kütləsini və onun molekulunun kimyəvi quruluşunu təyin etməyə imkan verir.

İlk kütlə spektroqrafi Aston tərəfindən yaradılmışdır. Bu spektroqrafda ionun kütləsinin onun yükünə nisbəti  $\frac{m}{q}$  təyin olunur. Məsələn, dərəcələnməmiş kütlə spektrində

O oksigen atomuna və O<sub>2</sub> oksigen molekuluna uyğun olan xətlər kütlənin 16 və 32 qiymətinə bərabərdir; O<sup>+</sup> və O<sup>2+</sup> ionlarına isə 16 və 8 kütləsi uyğun gəlir.

Tədqiq olunan maddənin tərkibi haqqında məlumatı kütlə ədədlərini, molekulyar ionun piklərini və izotop piklərinin intensivliyini bilərək əldə edirlər. Belə ki, həmin məlumatlara əsaslanaraq yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik kütlə spektrometrii vasitəsilə maddənin molekulunun quruluş düsturunu dəqiq müəyyən etmək olar.

Kütlə spektroskopiyası metodunun mühüm xüsusiyyəti onun yüksək həssaslığa malik olmasıdır. Kütlə spektrinin alınması üçün maddənin kütləsinin 10<sup>-6</sup>-10<sup>-9</sup>-q olması kifayətdir. Bu isə müxtəlif bioloji mühitlərdə maddəni təyin etmək üçün həmin metoddan istifadə edilməsinə şərait yaradır.

## § 21.16. Dielektrik spektroskopiyası

Dielektrik daxilində elektrik sahəsinin təsiri altında bütün növ elektrik yüklərinin ayrılması hadisəsinə polyarizasiya deyilir. Dielektrlərdə, əsasən, 3 növ polyarizasiyanı fərqləndirirlər: oriyentasiya, ion və elektron.

Dielektriki təşkil edən molekulaların polyarlığından asılı olaraq oriyentasiya polyarizasiyasının dipol və induksə olunmuş dipol növləri müşahidə olunur. Polyar molekullar sabit dipol momentinə malik olurlar və elektrik sahəsinə gətirildikdə bu dipollar sahə boyunca düzülməyə çalışırlar. Qeyri-polyar molekullar isə elektrik sahəsinin təsiri altında müsbət yüklərin sahə istiqamətində, mənfi yüklərin isə əks istiqamətdə yerdəyişmələri nəticəsində induksə olunmuş dipollara çevrilirlər və bu dipollar da elektrik sahəsi istiqamətində düzülməyə çalışırlar.

İon polyarizasiyası, əsasən, ion rabitəli dielektrlərdə müşahidə edilir və elektrik sahəsində «+» və «-» ionların dartılaraq qütbləşməsi nəticəsində baş verir.

Molekulaların daxilindəki elektronların elektrik sahəsində yerdəyişməsi isə elektron polyarizasiyanı yaradır.

Kəmiyyətçə polyarizasiyanı mühitin vahid həcmnin dipol momenti kimi təyin edirlər:

$$\bar{P} = \sum_i \bar{\mu}_i = \sum_i q_i \bar{l}_i \quad (21.44)$$

burada,  $\bar{\mu}_i$  -molekulun dipol momenti,  $l_i$  - müxtəlif adlı yüklər arasındakı məsafə,  $q_i$  - yükün miqdarıdır.

Dielektrik elektrik sahəsində olmadıqda onun yekun polyarizasiyası molekulaların istilik hərəkəti nəticəsində sıfıra bərabər olur, çünki dipollar heç bir üstün oriyentasiyaya malik olurlar. Elektrik sahəsində isə sahənin təsiri

altında sahə boyunca üstün istiqamət əmələ gəlir və bu istiqamətdə polyarizasiya sahə böyüdükcə artır:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (21.45)$$

burada,  $\chi$  - dielektrik qavrayıcılığı,  $\varepsilon_0$  - elektrik sabiti,  $\vec{E}$  - isə elektrik sahəsinin intensivliyidir.

Polyarizasiya mühitin təşkil olunduğu hissəciklərin polyarlaşması ilə düz mütənasibdir:

$$\vec{P} = N \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_l \quad (21.46)$$

burada,  $\alpha$  - polyarlaşma əmsalı,  $\vec{E}_l$  - verilən nöqtədə hissəciyə təsir edən yekun elektrik sahəsi- lokal elektrik sahəsidir,  $N$  - hissəciklərin konsentrasiyasıdır.

Lorenzin göstərdiyi kimi molekulların simmetrik paylanma halında lokal elektrik sahəsinin modulu ( $E_l$ ) xarici elektrik sahəsi ( $E_0$ ) ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır :

$$E_l = \frac{\varepsilon + 2}{3} E_0 \quad (21.47)$$

(4)-ü (3)- də nəzərə alsaq:

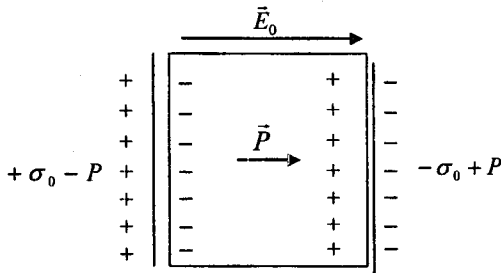
$$P = \varepsilon_0 N \alpha \frac{\varepsilon + 2}{3} E_0 \quad (21.48)$$

alırıq.

Elektrik sahəsində polyarlaşma nəticəsində yüklərin səthi sıxlığı  $P$  qədər azalır (şəkil 21.17) və bu halda yekun elektrik sahəsi aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$E = \frac{\sigma_0 - \sigma_P}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0 - P}{\varepsilon_0} \quad (21.49)$$

Digər tərəfdən yekun elektrik sahəsinə xarici sahənin mühitdə dielektrik nüfuzluluğu ( $\varepsilon$ ) dəfə azalması kimi baxmaq olar:



Şəkil 21.17

$$E = \frac{E_0}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (21.50)$$

(21.49) və (21.50)-dən

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E_0 \quad (21.51)$$

alırıq. (21.51) və (21.48) - in müqayisəsindən:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N}{3} \alpha \quad (21.52)$$

alınır. Bu tənlik Klauzius-Mosotti

tənliyi adlanır. Müxtəlif polyarlaşma növlərini ( $\alpha_d, \alpha_i, \alpha_e$ -dipol, ion, elektron polyarlaşması) nəzərə alsaq (21.52) tənliyi

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N}{3}(\alpha_d + \alpha_i + \alpha_e) \quad (21.53)$$

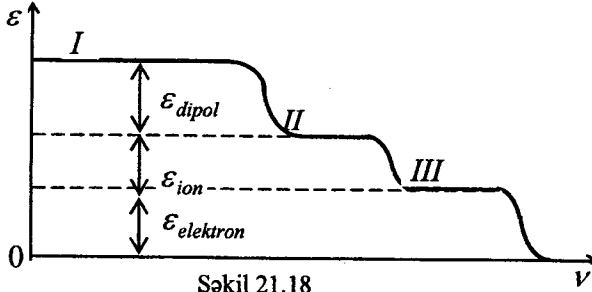
şəklini alar. Kiçik elektrik sahələrində ( $\mu E \ll kT$ ) dipol polarizasiyası üçün

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \quad (21.54)$$

ifadəsi alınır. Burada,  $k$  - Bolsman sabiti,  $T$  - mütləq temperatur,  $\mu$  - molekulun dipol momentidir. (21.54)-ü (21.53) -də nəzərə alsaq:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N}{3} \left( \frac{\mu^2}{3\varepsilon_0 kT} + \alpha_i + \alpha_e \right) \quad (21.55)$$

alarlıq. Müxtəlif polarizasiya mexanizmlərinin dielektrik nüfuzluluğuna verdiyi pay xarici dəyişən elektrik sahəsinin tezliyindən asılıdır. Sxematik olaraq  $\varepsilon(\nu)$  asılılığı şəkil 21.18-də göstərilmişdir.



Şəkil 21.18

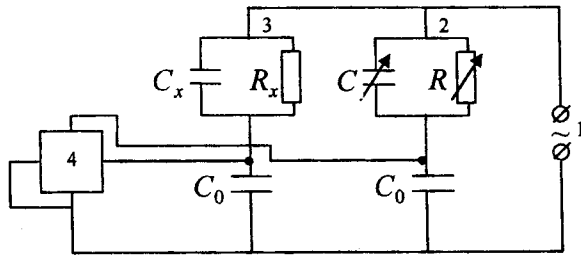
Sabit elektrik sahəsində və çox kiçik tezlikli dəyişən elektrik sahəsində bütün növ polarizasiyalar (dipol, ion və elektron) ümumi polarizasiyaya müəyyən qədər pay verirlər (şəkil 21.18, I oblast). Elektrik sahəsinin dəyişmə tezliyinin müəyyən qiymətindən ( $\nu > 10^9$  Hz) başlayaraq dipollar artıq sahənin dəyişməsinə reaksiya verə bilmirlər, yəni sahə istiqamətində dönməyə macal tapmırlar və onların ümumi polarizasiyaya payı aradan qalxır (II oblast). Daha yüksək tezliklərdə (optik tezliklərdə  $\nu > 10^{15}$  Hz) ionlar elektrik sahəsinin dəyişməsinə izləyə bilmir və onların polarizasiyaya verdiyi pay sıfır olur. Belə tezliklərdə yalnız elektron polarizasiyası qalır (III oblast).

Bioloji sistemlərdə müxtəlif təbiətli və ölçülü molekulüstü birləşmələr (kolloid hissəciklər, klasterlər, klatratlar və s.) mövcud olduğundan kiçik tezliklər oblastında bu tip mühitlərdə daha 3 növ polarizasiya (ilk dəfə Şvann tərəfindən) müşahidə edilmişdir:  $\alpha, \beta, \gamma$ .  $\alpha$  - polarizasiya böyükölçülü aqreqatlarda (klasterlər, kolloid hissəciklər və s.) ionların diffuziyası nəticəsində elektrik sahəsinin kiçik tezliklərində baş verir ( $0 < \nu < 10^3$  Hz),  $\beta$  - polarizasiya keçiriciliyinə və dielektrik nüfuzluluğuna görə fərqlənən iki mühitin sərhəddində yüklərin toplanması nəticəsində yaranan Maksvell-Vaqner

polyarizasiyasıdır ( $10^3 < \nu < 10^6$  Hz),  $\gamma$  – polyarizasiya «bağlı» su molekullarının yerdəyişməsilə əlaqədar polyarizasiyadır ( $10^6 < \nu < 10^9$  Hz).

Bioloji məhlullarda baş verən struktur dəyişmələrinin xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirmək üçün dielektrik ölçmələrinə imkan verən qurğu (şəkil 21.19) yığılmış və müxtəlif tezlik və temperatur oblastlarında dielektrik nüfuzluluğunun komponentləri ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ), keçiricilik və dielektrik itkiləri tədqiq edilmişdir. Aşağı tezliklərdə dielektrik nüfuzluluğunu ölçmək üçün kompensasiya metodundan istifadə edilmişdir. Göründüyü kimi, bu halda nümunəyə bir-birinə parallel birləşdirilmiş kondensator ( $C_x$ ) və aktiv müqavimət ( $R_x$ ) kimi baxılır.

Generatordan (1) dəyişən elektrik sahəsi həm  $C_x$ , həm də etalon  $C$  kondensatoruna verilir. 2 və 3 konturlarından götürülən siqnallar iki şüalı ossilloqrafa (4) verilərək  $y(x)$  asılılığına baxılmışdır. 2 konturunun tutumunu və müqavimətini dəyişərək ossilloqrafda alınan histerezis ilgəyinin üfiqi düz xəttə çevrilməsinə nail oluruq. Bu, 2 və 3 konturlarının parametrləri eyni olduqda ( $C=C_x$  və  $R=R_x$ ) baş verir.



Şəkil 21.19

Məlumdur ki, mühitin dielektrik nüfuzluğu kompleks kəmiyyətdir:

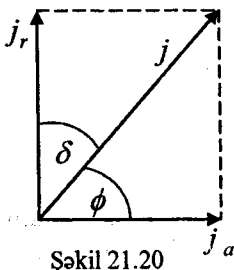
$$\epsilon(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu) \quad (21.56)$$

Onun həqiqi hissəsi:

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (21.57)$$

xəyali hissəsi isə:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi\nu C_0} \quad (21.58)$$



Şəkil 21.20

düsturları ilə təyin olunur. Burada  $C_0$ –boş yuvaciğin tutumu,  $C$  - dielektrik doldurulmuş yuvaciğin tutumu,  $\sigma$ -dielektrikin elektrik keçiriciliyidir. Dielektrikdən dəyişən cərəyan axdığıda dielektrik qızır və bu halda vahid zamandakı enerji itkisi cərəyan şiddətinin aktiv hissəsi (fazaca dielektrikin ucları arasındakı gərginliklə üst-üstə düşən hissə) ilə müəyyən olunur (şəkil 21.20).



İçərisinə dielektrik doldurudmuş kondesatora  $E = E_0 e^{i\omega t}$  dəyişən elektrik sahəsi verdikdə ondan axan cərəyan şiddətinin sıxlığını aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$j = \frac{1}{S} \frac{dq}{dt} = \frac{C}{S} \cdot \frac{dU}{dt} = \frac{\epsilon \epsilon_0 S d}{d S dt} = \epsilon_0 \epsilon i \omega E_0 e^{i\omega t} = (\epsilon_0 \epsilon'' \omega + i \epsilon_0 \epsilon' \omega) E_0 e^{i\omega t} \quad (21.59)$$

Buradan  $j$  - nin aktiv və reaktiv (fazaca  $\pi/2$  qədər fərqlənən) hissələri üçün:

$$j_{am} = \epsilon_0 \epsilon'' \omega E_0 \quad (21.60)$$

$$j_{rm} = \epsilon_0 \epsilon' \omega E_0 \quad (21.61)$$

yazmaq olar.

Cərəyan şiddətinin sıxlığının aktiv hissəsinin reaktiv hissəsinə nisbətinin dielektrik itkiləri bucağının tangensi olmasından, (21.60), (21.61)-dən və şəkil 21.20-yə görə

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_{am}}{j_{rm}} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{j_a}{j_r} = \operatorname{ctg} \varphi \quad (21.62)$$

yaza bilərik.

Debayın polyar mayelər üçün verdiyi nəzəriyyədə keçiriciliyi çox da böyük olmayan mühitlər üçün dielektrik nüfuzluğunun dəyişən elektrik sahəsinin tezliyindən asılılığı aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (21.63)$$

(21.63) və (21.56)-ün müqayisəsindən

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (21.64)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (21.65)$$

alınır. (21.64) və (21.65)-dən  $\omega\tau$ -nu aradan çıxartsaq  $\epsilon''(\epsilon')$  asılılığı üçün mərkəzi  $(\epsilon_m, 0)$  nöqtəsində olan  $R$  radiuslu çevrə (Şəkil 21.21) tənliyini alarıq:

$$(\epsilon' - \epsilon_m)^2 - \epsilon''^2 = R^2 \quad (21.66)$$

Burada,  $R$  və  $\epsilon_m$  aşağıdakı kimi təyin olunmuşlar:

$$R = \epsilon'_{\max} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2}, \quad \epsilon_m = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2} \quad (21.67)$$

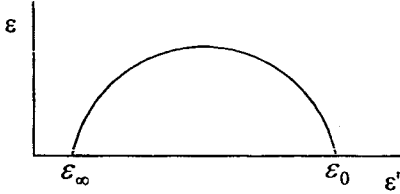
$\epsilon''(\epsilon')$  asılılığının qrafikinə Koul-Koul diaqramı deyilir.

Təcrübədən hər bir tezlik üçün  $\epsilon'(\omega)$  və  $\epsilon''(\omega)$  təyin edilir və absis oxundan yuxarı yarımmüstəvidə qrafik qurulur. Əgər bu qrafik mərkəzi absis oxu üzərində olan yarımqevrə verərsə, deməli, mühitdə yalnız bir relaksator var

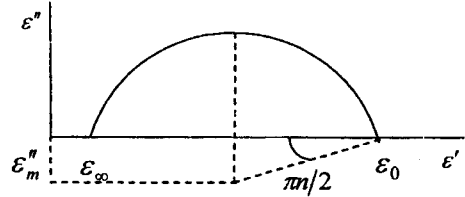
və bu halda yalnız bir relaksasiya müddəti mövcuddur və onun qiyməti (21.65)-dən  $\varepsilon''$ -in maksimum olduğu  $\omega\tau = 1$  şərtindən tapılır:

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi\nu} \quad (21.68)$$

Əgər mühitdə polyarizasiya iki növ relaksator tərəfindən yaradılsa, onda Koul-Koul diaqramı iki yarımqüvrə şəklində olur və mühit iki relaksasiya müddəti ilə xarakterizə olunur və s.



Şəkil 21.21



Şəkil 21.22

Nəhayət, əgər relaksatorların sayı çoxdursa, onda mühit ən ehtimallı relaksasiya müddəti ilə xarakterizə edilir və bu halda  $f(\tau)$  paylanma funksiyası daxil edilir. Əgər  $i$  tipli relaksator  $f(\tau_i)d\tau_i$  ehtimalı ilə baş verərsə, bütün relaksatorların baş vermə ehtimalları cəmi vahid olar:

$$\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1 \quad (21.69)$$

Bu halda (21.64) və (21.65) düsturları aşağıdakı şəkildə düşürlər:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (21.70)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (21.71)$$

(21.63) düsturu isə aşağıdakı şəkildə düşür:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-n}} \quad (21.72)$$

$0 \leq n \leq 1$  müxtəlif relaksatorların paylanma əmsalı adlanır və  $\varepsilon''(\varepsilon')$  təcrübi asılılığından (Koul-Koul diaqramından) təyin olunur. Bu halda Koul-Koul diaqramı mərkəzi absis oxuna nəzərən  $\varepsilon''_m$  qədər aşağı sürüşmüş çevrə qövşündən ibarət olur (Şəkil 21.22).

(21.72)-dəki  $n$  paylanma əmsalı

$$\operatorname{tg} \frac{\pi n}{2} = \frac{\varepsilon''_m}{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2}} \quad (21.73)$$

düsturu ilə təyin olunur. Ən ehtimallı relaksasiya müddəti yenə də  $\varepsilon''$ -in maksimumuna təsadüf edir.  $\alpha = 0$  olduqda yalnız bir relaksator mövcud olur.

Relaksasiya müddəti temperaturdan kəskin asılıdır və temperatur artdıqca eksponensial olaraq azalır.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (21.74)$$

və ya (21.74)-ü loqarifmləsək,

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{\Delta G}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (21.75)$$

alırıq. Burada,  $\Delta G$  sərbəst enerjinin dəyişməsidir.  $\ln \tau(1/T)$  qrafikinə asimptotunun ordinat oxu ilə kəsişmə nöqtəsindən  $\tau_0$  təyin olunur və (21.74) düsturundan  $\Delta G(T)$  asılılığı müəyyən olunur:

$$\Delta G(T) = RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (21.76)$$

Sərbəst enerjinin dəyişməsinin

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (21.77)$$

ifadəsini (21.75) – də yazsaq:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (21.78)$$

alırıq.  $\ln \tau(1/T)$  asılılığından  $\Delta H$  təyin olunur:

$$\Delta H = Rtg \alpha \quad (21.79)$$

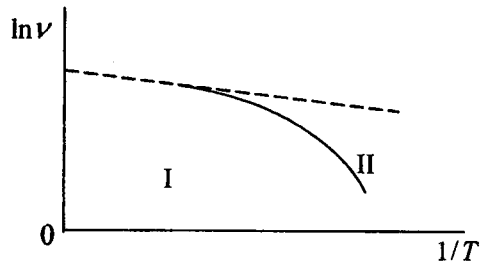
$\Delta G$  - nin və  $\Delta H$  - in qiymətlərinə görə (21.77) düsturundan entropiyanın dəyişməsi  $\Delta S(T)$  təyin olunur:

$$\Delta S(T) = \frac{\Delta H - \Delta G(T)}{T} \quad (21.80)$$

(21.75) düsturunda  $\tau = \frac{1}{2\pi\nu}$  olduğunu nəzərə alsaq

$$\ln \nu = \ln \nu_0 - \frac{\Delta G}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (21.81)$$

alırıq. Polimerlərdə  $\ln \nu(1/T)$  asılılığında iki fərqli oblast müşahidə edilir (şəkil 21.23): I oblast dipol-qrup itkisinə, II oblast isə dipol-seqment itkisinə uyğundur. Doğrudan da, yüksək temperatur oblastında makromolekullar bütövlükdə hərəkət edirlər (I oblast, aktivasiya enerjisi kiçikdir), temperatur azaldıqda isə makromolekulların seqmentləri və ya ayrı-ayrı fraqmentləri (bəndləri) mütəhərrik olur (II oblast, aktivasiya enerjisi böyükdür).



Şəkil 21.23

## XXII FƏSİL. Maddənin quruluşunun tədqiqi üçün istifadə olunan difraksiya metodları

### § 22.1. Rentgen quruluş təhlili

Maddənin quruluşunu tədqiq etmək üçün işlədilən difraksiya metodlarında dalğa uzunluğu molekularda atomlar və ya kristallarda atomlar, ionlar və molekulalar arasındakı məsafə tərtibində olan rentgen şüalarından, elektronlar və ya neytronlar dəstəsindən istifadə olunur. Ona görə də maddədən keçərkən bu şüalar difraksiyaya uğrayır. Bu zaman yaranan difraksiya mənzərəsi tədqiq olunan maddənin quruluşuna uyğun gəlir. Kristalların quruluşunu öyrənmək üçün adətən rentgen şüalarından (rentgenoqrafiya), qazları və kristalları tədqiq etmək üçün elektronlar dəstəsindən (elektronoqrafiya), mayeləri və bərk cisimlərin quruluşunu öyrənmək üçün isə neytronlar dəstəsindən (neytronoqrafiya) istifadə edilir.

Kristalların quruluşunun rentgenoqrafik tədqiqi üçün işlədilən qurğuda rentgen borusundan buraxılan rentgen şüaları diafraqmadan keçərək kristal üzərinə düşür. Kristaldan keçərkən bu rentgen şüaları kristal qəfəsin düyünlərindən (atomların, ionların və ya molekulaların elektron təbəqələrindən) səpilərək meyl edir və interferensiyaya uğrayırlar. Kristalın araxasında qoyulmuş fotolövhədə ləkələr çoxluğu (rentgen şüalarının interferensiya maksimumları) şəklində difraksiya mənzərəsi alınır.

Fotolövhədə xəyal, yəni rentgenoqram əslində kristal qəfəsin elementlərinin fotolövhə üzərində özünəməxsus proeksiyasıdır. Ona görə də rentgenoqramda ləkələrin vəziyyətinə görə kristalda hissəciklərin fəzada necə yerləşməsinə müəyyən edirlər. Rentgenoqramların araşdırılması kristalı əmələ gətirən hissəciklərin effektiv radiuslarını təyin etməyə imkan verir.

Rentgen quruluş tədqiqat metodundan asılı olaraq rentgenoqramlar müxtəlif formada alınır. Rentgenoqramlar konsentrik xətlər və ya zolaqlar çoxluğu şəklində ola bilər. Məsələn, almazın və qrafitin rentgenoqramlarında xətlərin və zolaqların sayı və yerləşməsi kəskin fərqlənir və bu da onların quruluşunda məlum olan kəskin fərqin təzahürüdür.

Son zamanlar rentgenoqramları avtomatik araşdıran və hətta tədqiq olunan maddənin quruluşunun stereoskopik fəza çertyojunu verə bilən rentgen qurğuları yaradılmışdır. Bu qurğularda tədqiq olunan maddənin kristal qəfəsində difraksiyaya uğramış rentgen şüaları fotoelement vasitəsilə qeyd olunur. Fotoelementin impulsları avtomatik olaraq kodlaşdırılır və elektron-hesablama maşınının yaddaşına daxil edilir. Bu məlumat əsasında maşın mümkün olan quruluşlardan birinin modelini yaradır və sonra tərs hesablama aparır, yəni bu modelə görə rentgenoqramı hesablayır. Əgər hesablanmış və təcrübədə alınmış rentgenoqramlar üst-üstə düşmürsə, avtomatik olaraq modeldə dəyişikliklər edilir və tərs hesablama təkrar olunur. Bu proses rentgenoqram və model arasında mümkün olan maksimum uyğunluq əldə olunana qədər davam etdirilir. Son model elektron-hesablama maşınının ekranında görünür və ya onun stereoskopik çertyoju çap olunur.

Rentgenoqramların təhlili kristalda elektron sıxlığının paylanma xarakterini müəyyən etməyə imkan verir. Bu üsulla kristalın ion, kovalent və ya molekulyar kristal olduğu təyin edilir.

## § 22.2. Elektronografiya və neytronografiya metodları

### *Elektronografiya*

Maddənin quruluşunu tədqiq etmək üçün geniş istifadə olunan metodlardan biri elektronografiya metodudur. Elektronografiya metodu elektronların molekullardan difraksiyasına əsaslanmışdır.

Məlumdur ki, de Broyl dalğa uzunluğuna  $\lambda$  malik olan elektron dəstəsi ölçüləri dalğa uzunluğu tərtibində olan maneəyə (molekula) rast gəldikdə bu dalğaya uyğun difraksiya mənzərəsi müşahidə olunur.

Elektronların difraksiyasını tətbiq etmək üçün istifadə olunan qurğuların sxemi şəklində göstərilmişdir. Metallik təldən qopan elektronlara potensiallar fərqi verməklə sürətləndirilir (molekulları tədqiq etdikdə bu potensiallar fərqi  $\sim(30\div 60)\cdot 10^3$  Volt tərtibində olur).  $U$  potensiallar fərqi ilə sürətləndirilmiş elektronların de Broyl dalğasının uzunluğu

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{U}} \text{ \AA} \quad (22.1)$$

düsturu ilə hesablanır. Diafraqma vasitəsilə sürətləndirilmiş elektronların nazik dəstəsi ( $\sim 0,1$ mm) alınır. Quruluşu tədqiq olunan maddənin molekulları elektron dəstəsinə daxil edilir (şəkil 22.1). Elektronlar bu molekullardan difraksiya olunurlar və molekulların quruluşundan asılı olan bu difraksiya mənzərəsi fotolövhdə qeyd olunur.

Fotolövhdə alınan difraksiya mənzərəsi elektronogramma adlanır. Elektronogramma meyl etməyən elektronların hesabına yaranan mərkəzi ləkədən və molekullardan elektron dəstəsinin ilkin dəstəsinə nisbətən müxtəlif bucaqlar altında səpilən elektron onlar hesabına yaranan müxtəlif intensivlikli ləkələrdən ibarət olur.

Elektronogrammada qaralmaların intensivliyinin (maksimumunun) meyl bucağına görə dəyişməsi yalnız tədqiq olunan maddənin molekulunun quruluşundan asılıdır. Məsələn,  $\text{CCl}_4$  və  $\text{CS}_2$  üçün elektronogrammalar şəklində göstərilmişdir. Elektronogrammaların təhlili molekulun quruluşunu təyin etməyə imkan verir. Elektronogrammanı təhlil etmək üçün  $\theta$  bucağı altında səpilən elektronlar selinin intensivliyini ( $J$ ) təyin edən

$$J \approx \sum_1^n \sum_1^m Z_t Z_m \left( \frac{\sin sr}{sr} \right) \quad (22.2)$$

mütənəsibliyindən istifadə olunur. Burada

$$s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (22.3)$$

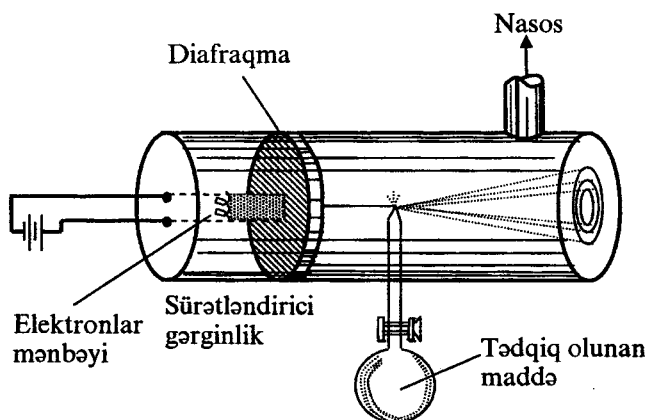
$r$ - nüvələrarası məsafə,  $Z_m$  verilmiş atomda qonşu atomun nüvəsinin yüküdür. Eyni atomlardan təşkil olunmuş iki atomlu molekullar üçün ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{N}_2$  və

s.) (22.2)-dən

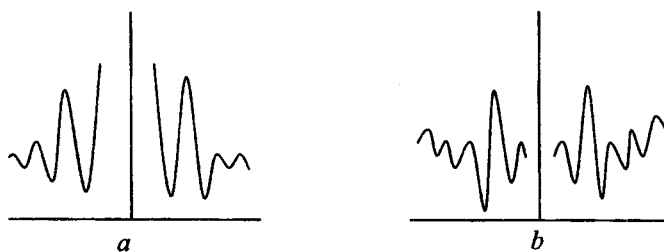
$$J \sim Z^2 \left( 1 + \frac{\sin sr}{sr} \right) \quad (22.4)$$

alarıq. Beləliklə, ikiatomlu molekulardan səpələn elektronların intensivliyi (22.4)  $s \cdot r$  adsız kəmiyyətin periodik funksiyası olan düsturu ilə ifadə olunur.

Bu funksiya  $s \cdot r$  hasilinin müəyyən qiymətlərində maksimum qiymətlər alır. Ona görə elektronogramını təhlil etmək üçün ( açmaq üçün) səpələn elektron selinin intensivliyinin maksimumuna uyğun bucaqlar tapılmalıdır. Bucağın qiymətlərini (22.3)-də yazaraq  $s$ -in qiymətini və sonra isə molekulda nüvələr-arası məsafəni tapmaq olar.



Şəkil 22.1

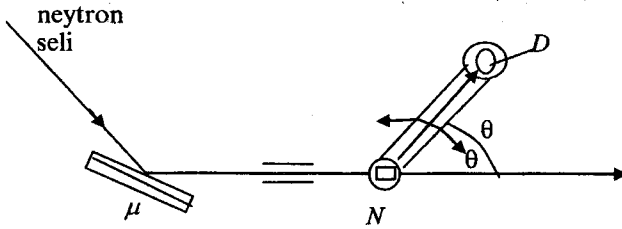


Şəkil 22.2 Elektronogrammlar: a – CCl<sub>4</sub>; b – CS<sub>2</sub>

### ***Neytronoqrafiya***

Aşağı enerjili neytronların (istilik neytronları) kristal, maye və qaz halında olan maddələrdən elastikinüvə və maqnit səpilmələrinə əsasən həmin maddələrin atom və maqnit quruluşlarının öyrənilməsi mümkündür. Həmin nəticələrin alınması və şərh edilməsi neytronoqrafiya adlanır.

Neytronoqrafik araşdırmalar rentgen və elektronqrafik araşdırmalarla birlikdə aparılır. Neytronoqrafiyada istifadə olunan qurğunun sadə sxemi aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



$\mu$ - eyni enerjili neytronların alınması üçün səpici kristal (monoxromator),  $N$ - öyrənilən nümunə,  $D$ - neytron detektorudur.

Neytronoqrafiyanın əsas iki tədqiqat üsulu vardır. Birinci üsulda neytronların enerjisindən asılı olaraq elastiki səpilmənin tam effektiv kəsiyi təyin edilir. İkinci üsulda isə nümunədən səpilən monoenergetik neytronların bucaq paylanması ölçülür. Rentgenoqramda olduğu kimi neytronoqramda da alınan səpilmə maksimumlarının vəziyyəti kristallik qəfəsin quruluşu və maksimumların qiyməti isə səpilmə amplitudundan asılı olur.

Neytronoqrafiya və rentgenoqrafiya üsullarının oxşarlığı ilə bərabər, bir sıra mühüm fərqlərini də göstərmək olar:

1). Rentgen şüaları elektronlardan səpildiyi halda, neytronlar nüvələrdən səpilir. Ona görə də neytronların difraksiyasının öyrənilməsi xüsusilə yaxın atom ədədlərinə malik olan ərinti və birləşmələrin quruluşunun müəyyən edilməsi üçün əlverişlidir. Çünki belə birləşmələrin elektron konfigurasiyaları bir-birinə çox yaxın olduğu halda, nüvə effektiv kəsikləri xeyli fərqli olur.

2). Rentgen şüalarının atomlarla qarşılıqlı təsiri elektronların sayı  $Z$  ədədi ilə mütənəsb olur, yəni yüngül və ağır atomlar üçün əsaslı fərqlənir. Nüvə neytron qarşılıqlı təsir effektiv kəsikləri isə yüngül və ağır nüvələr üçün eyni tərtibli olur. Ona görə də yüngül elementlərdən difraksiya effekti rentgenoqramda praktiki olaraq seçilmir, lakin neytronoqramda asan seçilir.

3). Eyni dalğa uzunluqları üçün rentgen və neytron dalğalarını müqayisə etdikdə, rentgen dalğaları əsasən irəli istiqamətdə səpildiyi halda, neytron dalğaları izotrop səpilir. Ona görə də nisbətən böyük səpilmə bucaqlarında tədqiqat apardıqda rentgenoqramda difraksiya maksimumlarının intensivliyi kəskin azaldığı halda, neytronoqramda intensivlik, demək olar ki, dəyişmir.

4). Eyni dalğa uzunluqlarda müqayisə etdikdə neytronlar rentgen şüalarına nisbətən min dəfəyə yaxın böyük keçiricilik qabiliyyətinə malik olur. Ona görə də nümunənin daxili oblastlarını öyrənmək üçün rentgenoqrafiyaya nisbətən neytronoqrafiya üsulları daha əlverişlidir.

5). Rentgen kvantları maqnit momentinə malik olmadığına görə maddələrin maqnit quruluşunu rentgen şüaları ilə öyrənmək mümkün deyil. Bu kimi tədqiqatlar yalnız neytronoqrafiya üsulları ilə aparılır.

Neytronoqrafiyanın rentgenoqrafiyaya nisbətən göstərilən üstünlükləri ilə birlikdə müəyyən çatışmayan cəhətlərini də göstərmək olar:

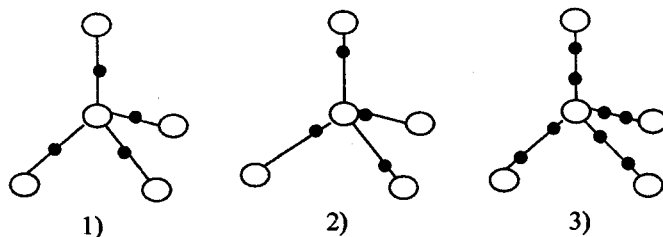
1. Maddələrin kristallik quruluşunu öyrəndikdə səpilən neytron şüalarında kristal quruluşdan asılı olmayan və müəyyən fon təşkil edən qeyri-koherent səpilmə amplitudu müşahidə olunur. Bu isə ümumi mənzərəni müəyyən mənada pozur və araşdırmanı çətinləşdirir.

2. Neytronoqrafiya üçün tələb olunan kifayət qədər intensiv monoxromatik neytron dəstəsinin alınması çox mürəkkəb və bahalı prosesdir.

Ümumiyyətlə, rentgenoqrafiya və neytronoqrafiya üsulları bir-birini tamamlayan və birgə işlənən üsullar kimi istifadə olunur.

Neytronoqrafiyanın effektiv tətbiq edilməsinə nümunə kimi buz kristalının quruluşunun müəyyən edilməsinə baxaq.

Rentgenoqrafiya üsulu ilə bu kristalda oksigen atomlarının yerləşməsi nisbətən düzgün müəyyən edilmişdir. Hər bir atom tetraderin təpələrində yerləşən dörd oksigen atomu ilə əhatə olunmuşdur (şəkil 22.3). Lakin protonların vəziyyəti haqda rentgenoqramdan heç bir məlumat alınmamışdır. Protonların vəziyyəti üçün müxtəlif modellər irəli sürülmüşdür (məsələn: 1) və 2) ). Lakin neytronoqrafiya üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, buz kristalında hər bir proton vaxtın yarısını bir oksigen atomunun yaxınlığında, yarısını isə başqa atomun yaxınlığında olur.



○ - Oksigen atomu  
● - hidrogen atomu



### XXIII FƏSİL. İkifazalı sistemlərdə paylanma metodu

Müxtəlif bioloji strukturların və hissəciklərin təmizlənməsi və bir-birindən ayrılması (bircinsli hissəciklərin müxtəlif fraksiyalara ayrılması) biokimya, biofizika və s. üzrə tədqiqatlarda həlledici rol oynayır. Məsələn, hüceyrənin daxilindəki hissəciklər çox mürəkkəbdirlər və onları bir-birindən ayırmaq öyrənmək vacibdir. Onlar bir-birindən ölçülərinə, formasına və kimyəvi tərkibinə görə fərqlənirlər. Bu hissəciklər çox mobildirlər. Ona görə aqreqasiya və dissosiasiya edə bilirlər. Alınan qarışıqda bir çox komponentlər olduğu üçün onların bir-birindən yalnız bir metodla ayırmaq mümkün deyil. Mövcud metodlarla hissəciklərin ayrılması onların xassələrinin müxtəlifliyinə (səthi xassələrinin, ölçülərinin, sıxlıqlarının, yüklərinin və s.) əsaslanır.

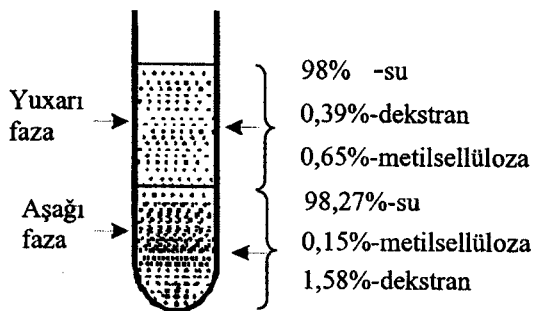
Bu metodlardan biri hissəciklərin iki fazalı maye-maye sistemlərində qeyri-bərabər paylanması metodudur. İki fazalı maye sistemlər xassələri ilə bir-birindən fərqlənən iki polimeri eyni bir həlledicidə həll etdikdə alınır. Bioloji sistemlərin ayrılmasında istifadə olunan ikifazalı sistemləri almaq üçün həlledici kimi su götürülür. Belə halda hər iki fazanın əsasını su təşkil etdiyi üçün bu cür iki fazalı sistemlərdə bioloji hissəciklərin bir-birindən ayrılması çox əlverişlidir. Bioloji hissəcikləri fazalarda müxtəlif cür qeyri-bərabər paylanmasının səbəbi onların səthlərinin fazalardakı mühitlə müxtəlif cür qarşılıqlı təsirdə olmalarıdır. Bəzi hallarda böyük miqdarda biopolimerlərin təmizlənməsi və ayrılması zərurəti yaranır. Buna misal olaraq təmiz fermentlər və müxtəlif vaksinlər almaq üçün lazım olan viruslara olan ehtiyacı göstərmək olar. Belə hallarda elə metodlar seçilməlidir ki, onlar "yumşaq" və effektiv olmaqla bərabər eyni zamanda böyük miqdarda materialın alınması üçün yararlı olsunlar. Bu nöqteyi nəzərdən, ən əlverişli metodlardan biri biopolimerlərin iki fazalı maye-maye sistemlərində paylanmasıdır. Bu metodun əsasında maddələrin fazalarda qeyri-bərabər paylanması durur. Həll olan maddələr üçün paylanma başlıca olaraq iki əsas fazalarda baş verir və paylanma əmsalı ( $K$ ) ilə xarakterizə olunur

$$K = \frac{C_j}{C_a} \quad (23.1)$$

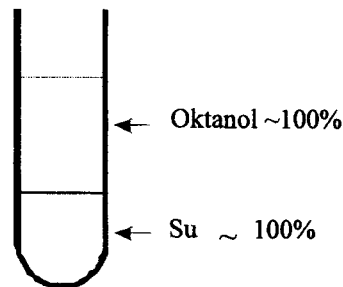
$C_j$  və  $C_a$  paylanan maddənin uyğun olaraq yuxarı və aşağı fazalardakı konsentrasiyalarıdır. İdeal halda paylanma əmsalı maddənin konsentrasiyasından və fazaların həcmələrinin nisbətindən asılı olmur və əsasən hər iki fazanın və maddənin xassələrindən və temperaturundan asılı olur.

Əgər paylanan maddələr emulsiya, suspenziya və s. asılmış halda olan hissəciklərdən ibarətdirsə, onda iki fazanı ayıran təbəqəni nəzərə almamaq olmaz, çünki həmin hissəciklər təbəqənin səthində müəyyən qədər adsorbsiya olunurlar. Belə hallarda sistem iki fazalı yox, üç fazalı olur. Qeyd edək ki, hissəciklərin iki fazalı sistemlərdə ayrılmasının əsasında bu sistemlərin seçilməsi durur. Biogen hissəciklər və makromolekulları təmizlədikdə və ayırdıqda iki fazalı sistemlərin seçilməsində ortaya müəyyən problemlər çıxır. Belə hallarda sistem "yumşaq", yəni sistemdə suyun miqdarı çox olmalıdır. Daha sonra sistemin ion tərkibi, osmotik təzyiq, pH-in qiyməti, denaturasiyaedici effektlər

nəzərə alınmalıdır. Bioloji hissəciklər çox zərif olurlar və yuxarıda adları çəkilən kəmiyyətlərin müəyyən qiymətlərində öz bioloji funksiyalarını itirirlər. Elə bu səbəbdən də bioloji sistemlər üçün iki fazalı üzvi-su sistemləri tətbiq edilə bilməz. Su-üzvi birləşmədən təşkil olunmuş ikifazlı sistemlərdə bioloji hissəciklərin əksəriyyəti su fazasına yığışirlar və ona görə də paylanma əmsalını tapmaq mümkün olmur. Digər tərəfdən bu cür sistemlərdə fazaları ayıran sərhəd səthinin səthi gərilmə əmsalı böyük olduğundan zərif bioloji hissəciklər (hüceyrə strukturları) dağıla bilər. Üzvi birləşməni özündə saxlayan iki fazalı sistemlərdə olan bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün iki fazalı su-polimer sistemlərindən istifadə edirlər. Xassələrinə görə bir-birindən fərqlənən müxtəlif polimerlərin sulu məhlullarını qarışdırdıqda müəyyən şəraitdə (konsentrasiya və temperaturun müəyyən qiymətlərində) homogen məhlul iki fazaya ayrılır. Ayrılan fazalarda suyun miqdarı çox böyük olub fazaların tərkibinin 85-90%-ni təşkil edir. Şəkil 23.1-də 1,1% dekstran-su 0,36% metilselluloza-su məhlullarının qarışığından əmələ gələn dekstran+ metilselluloza+su sisteminin fazalara ayrılması, komponentlərin fazalarda miqdarı göstərilmişdir. Qeyd edək ki, iki-fazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində komponentlər praktik olaraq bir-birində həll olmadığından (və ya cüzi miqdarda həll olduğundan) yuxarı faza üzvi birləşmədən (məsələn, şəkil 23.2-də oktanol) aşağı faza isə yalnız sudan ibarət olur. İkifazlı su-polimer sistemlərinə fazalararası səthi gəlmə çox kiçikdir (0,0001-0,1 dn/sm), ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində isə səthi gəlmə  $1 \pm 20$  dn/sm tərtibində olur. Maddələrin ikifazlı sistemlərdə ayrılmasının mexanizmi çox mürəkkəbdir. Əgər molekul hər hansı fazada yerləşibse, onun ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirləri müxtəlif təbiətə malikdirlər. Burada müxtəlif növ rabitələr, o cümlədən hidrogen rabitələri, ion rabitələri, hidrofob rabitələri və zəif əlaqələr iştirak edə bilərlər.



Şəkil 23.1



Şəkil 23.2

Lakin onların yekun effekti müxtəlif fazalarda müxtəlif olur. Hissəciyin bir fazadan digərinə (məsələn, aşağı fazadan yuxarı fazaya) keçməsi üçün lazım olan enerji  $\Delta E$  olarsa, onda tarazlıq halında komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazalarda bərabərliyindən paylanma əmsalı üçün

$$k = \frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (23.2)$$

ifadəsini alırıq. Burada  $k$  - Bolsman sabiti,  $T$  - mütləq temperatur,  $\Delta E$ - maddəni və ya molekulu bir fazadan digər fazaya keçirmək üçün lazım olan enerjidir. Aydınır ki,  $\Delta E$  paylanan hissəciklərin ölçülərindən asılıdır. Doğrudan da, hissəciyin ölçüsü böyük olduqda onun çox atomları həlledici (fazanın mühiti ilə) ilə qarşılıqlı təsərə girir. Bryensted hissəciklərin paylanmasını xarakterizə etmək üçün aşağıdakı düsturu təklif etmişdir.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda M}{kT}} \quad (23.3)$$

$M$ - molyar kütlə,  $\lambda$ - molyar kütlədən asılı olmayan, lakin hissəciyin digər xassələrindən asılı olan əmsəldir.

Sferik formalı hissəciklər üçün molyar kütləni hissəciyin səthi ( $A$ ) ilə əvəz etmək olar.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda A}{kT}} \quad (23.4)$$

Beləliklə, fazalarda hissəciklərin paylanmasının xarakteri əsasən onların ölçülərindən və səthlərinin xassələrindən asılıdır. Sözsüz ki, bu proseslərdə zərrəciyin tam yükü öz rolunu oynamalıdır. Əgər, məsələn, fazalar arasında potensiallar fərqi varsa ( $u_1-u_2$ ), (23.4) düsturunda  $Z(u_1-u_2)$  həddi daxil edilməlidir. Bu halda (23.4) ifadəsi

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda_1 A + Z(u_1-u_2)}{kT}} \quad (23.5)$$

şəklinə düşər. Burada  $\lambda_1$ - hissəciklərin ölçülərindən və ümumi yükün miqdarından asılı olmayıb, başqa amillərdən asılı olan əmsəldir,  $Z$  tam yükün miqdarıdır.

Beləliklə, paylanan hissəciklərin yükü, səthinin sahəsi və s. kimi parametrlərin azacıq dəyişməsi paylanma əmsalının kəskin dəyişməsinə gətirir, bu da paylanma metodunun böyük ayırma qabiliyyətinin olmasını göstərir. Digər metodların hər biri hissəciklərin yalnız bir xassəsinə (məsələn, yükün miqdarına, səthinin sahəsinə, kütləsinə və s.) əsaslandığı halda paylanma metodu bütün deyilən xassələrin hamısı ilə əlaqədardır. Bu səbəbdən də paylanma metodu daha böyük ayırma qabiliyyətinə malik olur.

### § 23.1. Maye çox fazalı sistemləri

İki müxtəlif ( $A$  və  $B$ ) polimerlərinin (məs. jelatin-aqar, dekstran-metil-sellüloza və s.) su məhlullarını qarışdıraraq, müəyyən temperaturda və polimerlərin müəyyən konsentrasiyalarında bu sistem iki bir-biri ilə tarazlıqda olan fazaya ayrılır. Bu fazaların tərkibinin analizi göstərir ki, fazaların biri  $A$ - polimeri ilə, digəri isə  $B$  - polimeri ilə zəngin olur və hər iki fazanın əsas hissəsini həlledici (baxılan halda su) təşkil edir. Bir-birinə qarışmayan bu iki faza

xassələrinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Lakin bu fərq kiçik molekullu birləşmələrdən əmələ gələn (su-efir, su-benzol, su-oktanol və s.) iki fazalı sistemlərin fazalarının xassələri arasındakı fərqdən kiçik olur. Fazaların sıxlıqlarının və sındırma əmsallarının bir-birindən çox az fərqlənməsi bəzi hallarda onların sərhədlərinin aşkar olunmasında çətinlik törədir. Fazaları ayıran sərhəd səthi gərilmə əmsalı çox kiçik olduğundan qabın divarı ilə  $\sim 90^\circ$  bucaq əmələ gətirir. Çoxlu sayda polimer cütlərinin üzvi həlledicilərdə ikifazalı sistemlər əmələ gətirib-gətirə bilməməsi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, əksər hallarda bu cütlər eyni bir həlledicidə iki fazalı sistemlər əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, əgər iki polimer bir həlledicidə iki fazalı sistem əmələ gətirirsə, bir qayda olaraq, onlar digər həlledicidə də iki fazalı sistem əmələ gətirirlər.

İki fazalı sistemləri bir polimeri iki kiçik molekullu komponentlərlə qarışdırmaqla da almaq olar. Məsələn, polietilenqlikol, kalium fosfat və su bir-biri ilə qarışdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətlərində iki fazalı maye sistem əmələ gətirirlər. Belə sistemdə aşağı faza duzla, yuxarı faza isə polietilenqlikolla zəngin olur. Bəzi hallarda polimerlərin biri və ya hər ikisi çökərək bərk faza əmələ gətirirlər.

Beləliklə, bir və ya bir neçə polimerləri eyni həlledici ilə qarışdırdıqda polimer yüklü olub-olmamasından və hansı həlledici ilə (üzvi və ya su) qarışdırılmasından asılı olmayaraq fazalara ayrılma baş verir. İki müxtəlif polimer məhlullarını qarışdırdıqda üç müxtəlif nəticə alınır:

1. İki polimer bir həlledicidə uyumlu olmur, sistem iki fazaya ayrılır, polimerlər müxtəlif fazaların əksəriyyətini təşkil edirlər:

2. Fazalara ayrılma zamanı hər iki polimer eyni bir fazaya toplanır və ikinci faza praktiki olaraq həlledicidən ibarət olur. Belə proseslər kompleks koaservasiya adlandırılır.

3. Məhlullar tam qarışaraq homogen sistem (məhlullar) əmələ gətirirlər.

Bir sıra su faza sistemlərinin tərkibi aşağıda (cədvəl 23.1) göstərilmişdir. Onlar iki əsas qrupa bölünmüşlər (*A* və *B*). Sistemdə iki polimer olan hal *A*, bir polimer olan hal isə *B* qrupuna aid edilir. *A* qrupu yenidən 4 yarım qrupa bölünür:

A1 - qrupuna yalnız ion daşımayan polimerlər;

A2 - qrupuna bir ion daşımayan polimer bir polielektrolitlər;

A3 - qrupuna eyni adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər;

A4 - qrupuna isə müxtəlif adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər daxildirlər.

*B* qrupuna aid olan sistemlər iki yarımqrupa bölünürlər.

B1- qrupuna ion daşımayan polimer və yüklü kiçik molekullu komponentlər.

B2 - qrupuna isə polielektrolit və duzlar daxil olurlar.

A1, A2 və A3 - qruplarında iki polimer müxtəlif fazalarda paylanırlar. A4 - sistemlərində duzun konsentrasiyasından asılı olaraq ya kompleks konservasiya, ya da polimerlərin uyuşmazlığı müşahidə olunur.

Bir neçə qarşılıqlı uyuşmayan polimerlərin məhlullarını qarışdırsaq üç, dörd, beş və daha çox fazalı sistemlər əmələ gəlir.

Polimer qarışıqlarının fazalara ayrılmasının nəzəri əsasları ilə bir sıra tədqiqatçılar məşğul olmuşlar və müasir termodinamik nəzəriyyələrin tətbiqi bu

proseslərin əksəriyyətini keyfiyyətcə izah etməyə imkan vermişdir. Sistemlərin qarışdırılması zamanı alınan nəticə (fazalara ayrılma, ayrılmama və s.) əsasən iki amillə müəyyənləşir. Birincisi molekulları bir-biri ilə qarışdırdıqda entropiyanın artması hesabına əldə olunan entropiya uduşu, ikincisi isə qarışan molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirdir. Entropiyada uduş qarışdırılan maddələrin molekullarının sayından asılıdır. Ona görə də birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, həm böyük, həm də kiçik molekullar üçün entropiya eynidir. Ayrı-ayrı molekulların qarşılıqlı təsirlərinə gəldikdə isə onlar molekulun ölçüsü artdıqca artır, çünki tam qarşılıqlı təsir enerjisi molekulların ayrı-ayrı hissələrinin qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəminə bərabərdir. Beləliklə, böyük molekullar üçün əsas rolu entropiyanın dəyişməsi yox molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiəti və intensivliyi oynayır. Əgər qarışdırılan 2 polimerin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir itələmə xarakteri daşıyarsa onda bu iki polimer məhlulda uyuşmurlar, belə sistem iki fazaya ayrılır və polimerlər hərəsi bir fazada cəmləşirlər. Əksinə, əgər qarışan polimerlərin molekulları arasında cəzibə qüvvələri üstünlük təşkil edirsə, onda bir ümumi fazanın yaranması, yəni polimerlərin bir fazaya toplanması ("kompleks konservasiya") termodinamik cəhətdən daha əlverişli olar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərin bir ümumi fazaya yığılması üçün molekullar arası cazibə qüvvələri çox güclü olmalıdır. Nəhayət, hər iki təbiətli qüvvələr çox kiçik olduqda sistem tam qarışır və homogen faza əmələ gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, polimer qarışıqlarının fazalara ayrılması ilə kiçik molekullu birləşmələrin qarışıqlarının fazalara ayrılma mexanizmləri prinsipcə eynidir. Lakin polimer məhlullarının fazalara ayrılmasının spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onların ölçülərinin çox böyük olması hesabına fazalara ayrılma hətta təbiətcə çox yaxın polimerlər üçün və çox kiçik konsentrasiyalarda da baş verir.

Cədvəl 23.1

İkifazlı su-polimer sistemləri

Su ikifazlı polimer sistemlər	Əlavə	
A. Polimer-polimer-su		
1. Yüksüz polimer (P) – yüksüz polimer (Q) – su		
P	Q	
Polipropilenqlikol	- metokspolietilenqlikol - polietilenqlikol	
	- polivinil spirti - polivinilpirrolidon	
	- oksipropildekstran	-
dekstran		
Polietilenqlikol	- polivinil spirti - polivinilpirrolidon	
dekstran		- fikol
Polivinil spirti	- metilsellüloza	
- oksipronildekstran		- dekstran

Polvinilpirrolidon - metilsellüloza  
 - dekstran  
 Metilsellüloza - oksipropildekstran  
 - dekstran  
 Etiloksietilsellüloza - dekstran  
 Oksipropildekstran - dekstran  
 Fikol

2. Polielektrolit (P) – yüksüz polimer (Q) – su

	P		Q	
Dekstran sulfatın		- polipropilenqlikol		
natrium duzu		- metoksi polietilenqlikol	NaCl	
		- polietilenqlikol	NaCl	- polivinil
spirti	NaCl			- polivinilpirrolidon
		- etiloksietilsellüloza	NaCl	NaCl
oksipronildekstran	NaCl			- dekstran
Karbonsimetildekstranın				
natrium duzu		- metoksi polietilenqlikol	NaCl	
		- polietilenqlikol	NaCl	
		- polivinil spirti	NaCl	

	P		Q	
Karboksimetildekstranın				
natrium duzu		- polivinilpirrolidon	NaCl	
		- metilsellüloza	NaCl	
		- etiloksietilsellüloza	NaCl	
		- oksipropildekstran	NaCl	
Karboksietilsellülozanın				
natrium duzu		- polipropilenqlikol	NaCl	
		- metoksi polietilenqlikol	NaCl	
		- polietilenqlikol	NaCl	
		- polivinil spirti	NaCl	
		- polivinilpirrolidon	NaCl	
		- metilsellüloza	NaCl	
		- etiloksietilsellüloza	NaCl	
		- oksipropildekstran	NaCl	
DEAE-dekstran-HCl		- polipropilenqlikol	NaCl	
		- polietilenqlikol	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		- metilsellüloza		
		- polivinil spirti		

3. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; hər iki elektrolit turşu qruplar təşkil edir.

	P		Q
Dekstran sulfatın		- karboksimetildekstranın natrium duzu	
natrium duzu			
Dekstran sulfatın		- karboksietilsellülozanın natrium duzu	

natrium duzu

Karboksimetildekstranın - karboksimetilsellülozanın natrium

natrium duzu duzu

4. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; P – turş qruplar təşkil edir, Q – əsaslar.

P

Q

Dekstran sulfatın natrium duzu

- DEAE – dekstran-HCl

NaCl

B. Polimer (P) – kiçikmolekullu birləşmə (L) – su sistemləri

1.

P

L

Polipropilenqlikol

- kalium fosfat

Metokspolietilenqlikol

- kalium fosfat

Polietilenqlikol

- kalium fosfat

Polivinilpirrolidon

- kalium fosfat

Polipropilenqlikol

- qlükoza

Polivinil spirti

- butilsellüloza

Polivinilpirrolidon

- butilsellüloza

Dekstran

- butilsellüloza

Dekstran

- propil spirti

2.

Dekstran sulfatın natrium duzu

- natrium xlor

### § 23.2. Faza diaqramı

Qeyd olunduğu kimi, iki polimerin suda məhlullarını sabit temperaturda qarışdırdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətlərində iki fazalı sistem əmələ gəlir. Komponentlərin iki fazalı sistem əmələ gətirən konsentrasiyalarının qiymətləri arasındakı nisbət faza diaqramında öz əksini tapır. Belə nümunəvi hal diaqramı şəkil 23.3-də göstərilmişdir. Koordinat oxlarında P və Q - polimerlərinin faizlə konsentrasiyaları göstərilmişdir.

İki oblastı-ikifaza əmələ gələn oblastla homogen faza (bir faza) əmələ gələn oblastları bir-birindən ayıran əyri binodal əyrisi adlanır. Əyridən yuxarıda yerləşən nöqtəyə (A) uyğun konsentrasiyalarda qarışıq iki fazaya ayrılır, əyridən aşağıda yerləşən nöqtələrə (B) uyğun konsentrasiyalarda isə sistem homogen olaraq qalır və iki fazaya ayrılır. İki fazalı sistemi daha geniş təsvir etmək üçün biz tarazlıqda olan hər iki fazanın tərkibini bilməliyik.

Tutaq ki, şəkildə olan A nöqtəsi sistemin bütün tərkibini (P və Q polimerlərinin bütün qarışığın kütləsinə nəzərən faizlə qiymətləri) xarakterizə edir. Aşağı və yuxarı fazaların tərkibləri, uyğun olaraq, B və C nöqtələri, eləcə də ümumi konsentrasiya A' -nöqtəsi ilə göstərilən sistemdə fazalarda polimerlərin tərkibi B' və C' nöqtələri ilə təyin olunurlar (şəkil 23.4). B və C, B' və C' cüt

nöqtələri binodal əyrisi üzərində yerləşirlər və düyün nöqtələri, onları birləşdirən xətlər isə birləşdirici xətlər adlanırlar. Sistemin ümumi tərkibini göstərən  $A$ -nöqtəsi  $B$  ilə  $C$ -ni birləşdirən birləşdirici xəttin üzərindədir.  $BC$  birləşdirici xəttin üzərində olan istənilən nöqtədə (sistemin ümumi tərkibini göstərən nöqtədə) sistemin hər iki fazasının tərkibi eyni olub, bir-birindən yalnız həcmliyi ilə fərqlənirlər. Əgər  $P$ -polimerinin kütləsini yuxarı fazadakı qiymətini  $m_j$ , aşağı fazadakı qiymətini  $m_a$  və bütün sistemdəki qiymətini  $m_0$  ilə işarə etsək

$$m_j + m_a = m_0 \quad (23.6)$$

olar. Digər tərəfdən

$$m_j = V_j \cdot \rho_j \cdot C_j \quad (23.7)$$

yaza bilərik. Burada  $V_j$  - yuxarı fazanın həcmi,  $\rho_j$  - fazanın sıxlığı,  $C_j$  - isə  $P$ -polimerinin yuxarı fazada faizlərlə konsentrasiyasıdır. Analoji olaraq

$$m_a = V_a \cdot \rho_a \cdot C_a \quad (23.8)$$

olduğundan ( $V_a$ - aşağı fazanın həcmi,  $\rho_a$ - sıxlığı,  $C_a$ - isə  $P$ - polimerinin aşağı fazadakı konsentrasiyasıdır)

$$100 m_0 = (V_a \cdot \rho_a + V_j \cdot \rho_j) \cdot C_0 \quad (23.9)$$

olar. Burada  $C_0$ -  $P$ -polimerinin faizlərlə ümumi konsentrasiyasıdır. (23.8) və (23.9) ifadələrini (23.6)-da yazsaq

$$V_j \cdot \rho_j \cdot C_j + V_a \cdot \rho_a \cdot C_a = (V_j \cdot \rho_j + V_a \cdot \rho_a) C_0 \quad (23.10)$$

və ya

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} \quad (23.11)$$

alırıq.

Hal diaqramından görünür ki,

$$\frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} = \frac{AB}{AC} \quad (23.12)$$

ona görə də

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{AB}{AC} \quad (23.13)$$

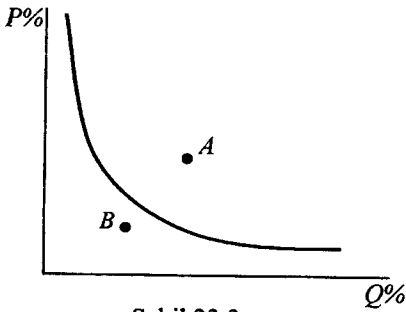
olur. Buradan

$$\frac{V_j}{V_a} = \frac{\rho_a}{\rho_j} \cdot \frac{AB}{AC} \quad (23.14)$$

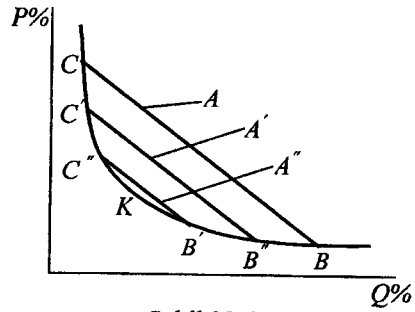
yaza bilərik. Fazaların sıxlıqları bir-birinə çox yaxın olduğundan (onların qiyməti 1÷1,1 arasında dəyişir) fazaların həcmliyi nisbəti birləşdirici xəttin üzərində olan  $AB$  və  $AC$  məsafələrinə görə hesablanıla bilər.

$$\frac{V_j}{V_a} \approx \frac{AB}{AC} \quad (23.15)$$





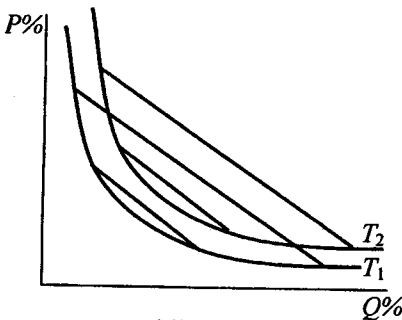
Şəkil 23.3



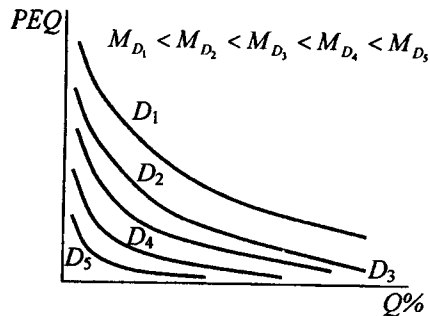
Şəkil 23.4

Şəkil 23.4-dən görüldüyü kimi, sistemin fazalarının tərkibləri  $K$ -nöqtəsinə yaxınlaşdıqca onların fərqi azalır və  $K$ -nöqtəsində onların həcmli və tərkibləri bərabər olur. Bu nöqtə böhran nöqtəsi adlanır. Sistemin ümumi tərkibini böhran nöqtəsindən çox cüzi yuxarı və aşağı dəyişməsi bir fazalı sistemdən iki fazalı sistemə keçməyə uyğun gəlir (bu zaman onların həcmi praktiki olaraq dəyişmir). Binodal əyrisində yerləşən bütün nöqtələr müəyyən mənada "böhran" nöqtələridir, yəni həmin nöqtələrdən aşağıda yerləşən nöqtələr bir fazalı sistemə, yuxarıda olan nöqtələr isə ikifazalı sistemə uyğun gəlir, lakin fazaların həcmli yalnız yeganə böhran nöqtəsində -  $K$  nöqtəsində bir-birinə bərabər olur. Böhran nöqtəsinin yaxınlığında iki fazalı sistemin xassələri sistemin ümumi konsentrasiyanın dəyişməsinə daha həssasdırlar.

Analoji hal sistemin temperaturunu dəyişdirdikdə də müşahidə olunur. Şəkil 23.5-də müxtəlif temperaturlara uyğun binodallar verilmişdir. Görüldüyü kimi, temperaturun müəyyən qədər dəyişməsi fazaların xassələrini böhran nöqtəsinə yaxın nöqtələrdə daha çox dəyişir, ona görə təcrübə apardıqda böhran nöqtələrinə yaxın nöqtələrin həssaslığı diqqətlə nəzərə alınmalıdır. İki fazalı polimer sistemlərin faza diaqramları bir sıra amillərdən asılıdır. Şəkil 23.6-da dekstran-PEQ-su iki fazalı sistemlərin hal diaqramı göstərilmişdir. Faza diaqramı molyar kütləsi sabit olan polietilenqlikol və molyar kütləsi müxtəlif olan dekstranlar üçün qurulmuşdur. Şəkildən görüldüyü kimi, dekstranın molyar kütləsi böyük olduqca sistemin fazalara ayrılması üçün daha kiçik konsentrasiyalar tələb olunur və binodallar daha assimetrik olurlar.

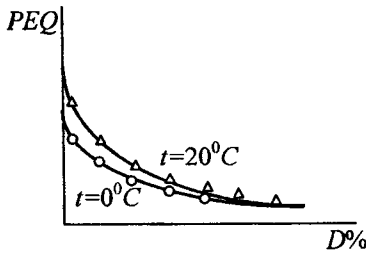


Şəkil 23.5



Şəkil 23.6

Dekstran-PEQ-su sistemlərində PEQ-in molyar kütləsi sabit saxlanılmaqla müxtəlif miqdarda oksipropil qruplar olan dekstranlarla ( $M_n=500$ ) ikifazlı sistemlərin tədqiqi göstərmişdir ki, dekstranda hidrofob qrupların sayı çox olduqda polimerin polietilenqlikolla uyarlaşması artır.



Şəkil 23.7

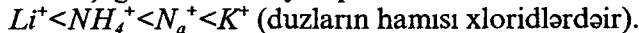
İkifazlı polimer sistemlərinin binodal əyriləri sistemin temperaturundan asılıdır. Şəkil 23.7-də PEQ-600-D48 sistemləri üçün müxtəlif temperaturlarda ( $0^{\circ}\text{C}$  və  $20^{\circ}\text{C}$ ) hal diaqramları göstərilmişdir. Göründüyü kimi,  $t=0^{\circ}\text{C}$ -dəki binodal əyrisi koordinat başlanğıcına daha yaxındır, yəni  $t$ -nin kiçik qiymətində sistem konsentrasiyanın daha kiçik qiymətində fazalara ayrılır. Müxtəlif ikifazlı polimer sistemlərində fazalara ayrılma müddəti

də müxtəlif olur. Fazalara ayrılma müddəti onların özlülüklərindən, sıxlıqları fərqiindən və s. parametrlərdən asılıdır. Müxtəlif sistemlər üçün fazalara ayrılma müddətləri ( $\tau$ ) cədvəl 23.2-də verilmişdir.

Cədvəl 23.2

Sistem	( $\tau$ )
Dekstran- polietilenqlikol	5÷15 dəq
Duz- polietilenqlikol	5÷60 dəq
Dekstran-sulfat-PEQ	5÷60 dəq
Dekstran-metilselluloza	1÷12 saat
Dekstran-sulfat-polivinilsirt	0,5÷6 saat
Dekstran-sulfat-oksipropil dekstran	0,5÷6saat

Əgər sistemi əmələgətirən fazaların özlülükləri eynidirsə, fazalara ayrılma müddəti onların həcmələrinin nisbətindən asılı olur. İkifazlı polimer sistemlərində fazaəmələgətirən polimerlər yüklü deyillərsə, sistemə daxil edilən duzların təsiri çox zəif olur. Lakin sistemdə polielektrolit olarsa duzların təsiri çox böyük olur. Məsələn, polietilenqlikol-dekstran sulfat-su sistemində duzların təsiri effektiv kationların aşağıdakı sıra boyu aprır.



Bəzi hallarda duzların konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərində ikifazlı sistemin əmələgəlməsi üçün polietilenqlikol lazım olmur, dekstran sulfat-duzsu ikifazlı sistem əmələ gətirirlər.

Təcrübələr göstərir ki, sistemi əmələ gətirən polimerlər polidispersdirlərsə, onda böhran nöqtəsindən uzaqlarda fazalara ayrılma prosesi, yəni homogen fazadan heteroogen fazaya keçid kəskin olur. Lakin sistemin böhran nöqtəyə yaxın tərkibində monodispers polimerdə olduğu kimi fazalara ayrılma kəskin olur. Çünki bu tərkibdə fazaların həcmi bərabər olur və fraksiya ayrılma baş vermir. Bəzən polidispers polimerlərdən təşkil olunmuş sistemlər ikidən çox fazalara ayrılırlar.

## XXIV FƏSİL. Nanohissəciklərin xassələri

1-100 nm ölçülər səviyyəsində gedən proseslərdə həm ayrıca götürülmüş atom-molekul enerji səviyyələrinə, həm də cisimlərin kollektiv xassələrinə həssas olan effektlər müşahidə olunur. Belə ölçülərdə baş verən proseslərin öyrənilməsi (nanoklasterlərdə, nanosistemlərdə) nanotexnologiyanın yaranmasına gətirib çıxardı. Nanoölçülər diapazonunda cisimlərin bir çox fiziki və kimyəvi xassələri çox güclü dəyişir. Fizika, kimya və biologiya elmlərinin bir-birinə çox yaxın olduğu bu oblast artıq müstəqil elm sahəsinə – nanoelminə çevrilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, nanoölçülü obyektlərin (hissəciklərin) bızə kolloid məhlullarını öyrəndikdə rast gəlinməsinə baxmayaraq son illərdə nanoklasterlərin, nanostrukturların, o cümlədən bir sıra metalların nanoklasterlərinin, fullerenlərin, nanoboruların, üzvi və qeyri-üzvi polimerlərin əsasında sintez olunmuş nanostrukturların alınması və öyrənilməsi bu elm sahəsinə fiziki-kimyayın ən vacib və çox böyük praktiki əhəmiyyətə malik olan sahəsinə çevirmişdir.

Beləliklə, nanoobyektlərin fiziki-kimyası nanoklaster və nanostrukturların alınması, onların xassələrinin öyrənilməsi və nanomaterial şəklində tətbiq olunması (nanotexnologiya) ilə məşğul olur.

Nanoobyektlərin alınması və öyrənilməsi proseslərinə iki müxtəlif yanaşma – mikroskopik və termodinamik yanaşma mövcuddur.

Mikroskopik yanaşmada atomar və molekulyar enerji səviyyələrinə malik olan ayrı-ayrı atom və molekulardan bərk cisim yaxınlaşması tətbiq oluna bilən massiv cisimlərə keçidlərə və makroskopik obyektlərdən cismin xırdalanması nəticəsində yaranan nanoklasterlərə və ya nanostrukturlara keçidlərə baxılır. Atomar və ya molekulyar xassələrin öyrənilməsi yanaşması atom və molekulyar orbitalların hesablanmasına, nanostrukturların molekulyar orbitallarının strukturlarını xarakterizə etməyə və bununla da onların bir çox xassələrini – istilik, optik, maqnit və s. xassələrini təyin etməyə imkan verən kvant kimyası metodlarının tətbiqini tələb edir. Bərk cisim yanaşmasında isə massiv cismin onu nanostrukturlaşdırıcı zona quruluşunun bir qrup atomların (və ya molekulaların) və ayrı-ayrı atomların (və ya molekulaların) enerji səviyyələrinə keçidləri öyrənilir.

Hər iki yanaşmada nanostrukturuları atomlardan və massiv bərk cisimlərdən fərqləndirən iki xarakterik xüsusiyyəti– həmin strukturun səthinin olması və fononlarla, elektronlarla, plazmonlarla, maqnonlarla və s. əlaqədar olan kollektiv proseslərin kvantlanması– nəzəri cəlb edir. Nanostrukturun real səthinin yaranması kəskin sərhədə malik olmayıb tətbiq olunan metoddan asılıdır və minimal ölçüsü təqribən 1 nanometrə uyğun gəlir.

Nanostrukturaların səthlərinin onların xassələrinə təsirini müasir metodlarla müəyyən edilə bilən ölçülərinin maksimal qiyməti təqribən ~100nm tərtibində olur.

Nanohissəciklərin sintezinə və xassələrinə olan termodinamik baxış onların yaranmasının qanunauyğunluqlarını, inkişafını, xassələrini və bu xassələrin faza keçidləri prosesində dəyişmələrini müəyyən etməyə imkan verir.

Alınma metodundan asılı olaraq nanoklasterlər toplusundan ibarət olan nanostrukturular güclü və ya zəif klasterlərarası və klasterlərlə onların alındığı mühitlə (matrisa ilə) qarşılıqlı təsirlərin müxtəlifliyi ilə fərqlənirlər.

Zəif qarşılıqlı təsirdə olan və ya izolə edilmiş klasterlər qrupuna molekulyar klasterlər, qələvi metal klasterləri, alüminium və cıvə klasterlərini, keçid element atomlarından təşkil olunmuş klasterləri, kolloid klasterləri və s. daxil etmək olar.

Digər güclü qarşılıqlı təsirdə olan klasterlər strukturuna isə bərk cisim nanoklasterləri, fülleritlər, nanokompozitlər nanotəbəqələr və nanoborular və s. daxildirlər.

### **Molekulyar klasterlər**

Metalların molekulyar klasterlərinin quruluşunun əsasını stabiləşdirici liqandlarla əhatə olunmuş metal atomlarının özəkləri təşkil edir (özündə ikidən çox atom saxlayan sistem klaster hesab olunur). Metallik özək (nüvə) müxtəlif uzunluqlu zəncilərdən (şaxələnmiş və ya şaxələnməmiş) ibarət olur. Metalların molekulyar klasterləri metalkompleks birləşmələrinin məhlullarında baş verən kimyəvi reaksiyalar sayəsində formalaşırlar. Sintez zamanı stabiləşdirici liqandlar kimi üzvü fosfinlərdən və fenontrolinlərdən istifadə olunur. Bu üsulla palladiumun və molibdenin «gicant» klasterləri alınmışdır.

### **Liqandsız qaz klasterləri**

Bu növ klasterlər qazlarda aqreqasiya vasitəsilə və metalların və mayelərin səthlərini buxarlandırmaqla alınır. Lakin belə klasterlərin alındıqdan fiksə olunana qədər gedən proses məhlullardan sintez olunan klasterlərə nisbətən çox uzun sürür.

### **Kolloid klasterlər**

Kolloid klasterlər məhlullarda baş verən (gedən) kimyəvi reaksiyalar nəticəsində əmələ gəlirlər və onların ölçüləri 1-100nm qiymətlərini ala bilər. Onlar klasterlərarası zəif qarşılıqlı təsirlər, eyni adlı yüklərin bir-birilərini itələmə və səthlərinin passivləşdirilməsi nəticəsində məhlullarda çökməyərək, koagulyasiya etməyərək uzun müddət yaşaya bilərlər. Maye fazaya nəzərən kolloid klasterləri iki qrupa bölünürlər: liofil (hidrofil) və liofob (hidrofob) klasterlər.

Liofil klasterlər ətraf mühitin molekullarını öz səthlərində adsorbsiya edərək möhkəm solvat kompleksləri əmələ gətirirlər. Bu növ klasterlər və bu örtüklər həm ayrı-ayrı klasterlərin koagulyasiyası zamanı, həm də onların gel nanosisteminə çevrildikləri zamanı tam dağılmayaraq qismən saxlanırlar. Liofil klasterlərə silisium oksidi, dəmir oksidi və bir sıra başqa metalların oksidlərini aid etmək olar.

Liofob klasterlərin səthlərində həlledicinin molekulları adsorbsiya olunurlar, lakin məhlulda olan ionlar klasterlərin səthinə birləşərək onları mənfi və ya müsbət yükləyə bilirlər.

Məhlulda gedən proses nəticəsində klasterlərin alınması reaksiyasına misal olaraq metalların qeyri-üzvi duzlarının hidrolizini göstərmək olar:



Kolloid klasterlərin səthlərinin bir-birinə yapışmalarının qarşısını almaq məqsədilə onların səthləri liqandlar və ya səthi aktiv maddələrlə (SAM) passivləşdirilir. Liqand kimi adətən tiollar, trifenolfosfinlər və onların törəmələri və fenantrolin istifadə olunur.

Mikroemulsiyalar və mitselli sistemlər də kolloid nanosistemlərdirlər. Belə sistemlər özündə həm polyar hissə, həm də hidrofob qruplar saxlayan difil quruluşa malik SAM-ların köməyi ilə yaradılır. SAM molekulunun hidrofob hissəsi 8-dən 18-ə qədər karbon atomları olan  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  və s. quruluşlu karbohidrogenlərdən ibarət olur. Hidrofil fraqmentinin təbiətindən asılı olaraq SAM-lar kation və ya anion olurlar. SAM suda həll olduqda karbohidrogen radikalın ətrafındakı su molekulları strukturlaşır, bu isə sistemin entropiyasının azalmasına səbəb olur. Enerjinin minimum qiymətinə uyğun konsentrasiya mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyası (MKK) adlanır. Bu zaman SAM molekulları özbaşına birləşərək mitsellər adlanan assosiatlar əmələ gətirirlər. Mitsellərin əmələ gəlməsi strukturlaşmış suyun bir hissəsinin sərbəstləşməsi ilə müşayiət olunur, bu isə sistemin entropiyasını artırır.

MKK-nın qiyməti karbohidrogen radikalının uzunluğundan və şaxələnmə dərəcəsiindən, sistemdə elektrolitlərin və digər üzvi birləşmələrin olmasından, məhlulun pH-ından, SAM-nin hidrofil və hidrofob xassələrindən asılıdır.

SAM molekulunun karbohidrogen radikalının uzunluğu böyük, polyar qrupu zəif olduqca MKK-nın qiyməti kiçik olur. MKK-ya yaxın konsentrasiyalarda mitsellər kürəvari formaya malik olurlar. Onların polyar qrupları su ilə kontaktda olur, hidrofob radikal isə daxildə qeyri-polyar özək əmələ gətirirlər. MKK-dan böyük konsentrasiyalarda isə ölçüləri ~1-100 nanometr olan bir neçə növ mitsellər əmələ gələ bilirlər. Mitsellər iki bir-biri ilə qarışmayan maye sistemi – mikroemulsiya (nanoemulsiya) yarada bilirlər. Mikroemulsiyada hansı fazanın dispers (diskret) hansı fazanın kəsilməz (bütöv, selt) olmasından asılı olmayaraq o düz və tərs emulsiya olur. Məsələn, yağ suda həll olursa, emulsiya düz, əksinə su yağda həll olursa, tərs emulsiya adlanır. Mikroemulsiyada mitsellər həmişə toqquşurlar və bu zaman onlar dağıla və ya koagulyasiya edə bilirlər. Belə mikroemulsiyaya metal duzları və stabilizator (bərpəddici), məsələn, hidrazin daxil etməklə metal nanoklasterləri (nanostruktur) almaq olar. Belə üsulla Pd, Pt, Rh nanoklasterləri alınmışdır. Mikroemulsiyalarda çökdürmə yolu ilə də nanostrukturalar almaq olur.

### Bərk halda olan nanostrukturalar

Bərk halında olan nanoklasterlər bərk fazada baş verən bir sıra çevrilmələr zamanı, o cümlədən kimyəvi reaksiyalar, fotokimyəvi reaksiyalar, mexano-kimyəvi reaksiyalar, amorf fazanın kristallik fazaya keçidi zamanı, sürüşmə yaradan yüksək təzyiqlərin təsiri nəticəsində əmələ gəlir.

Nanohissəciklərin alınma texnologiyasının inkişafı onların biologiyada və təbabətdə tətbiqi üçün unikal imkanlar yaradır.

Onların praktikada tətbiqi diaqnostika və terapiya sahələrinin (hüceyrə və gen səviyyələrində) müasir dövrdəki inkişafının əsasını təşkil edir.

Biosistemlər uyuşan maqnit nanohissəciklərinin alınmasına və tətbiq olunmasına diqqətin çox böyük olması onların biosistemlərdəki hərəkətlərin xarici maqnit sahəsi vasitəsilə idarə oluna bilməsi, dərman maddələrinin orqanizmdə istiqamətlənmiş hərəkətinin nizamlana bilməsi, onların vasitəsilə nəzarətdə saxlanıla bilən lokal hipertemik zonaların yaradılması, yeni növ sorbentlərin alınması və s. ilə əlaqədardır. Bu hissəciklərin əsas tətbiq sahələrindən biri kimi onların vasitəsilə bədxəşli hüceyrələrin bilavasitə orqanizmdə maqnit rezonansı metodu ilə aşkar edilə bilməsi göstərmək olar. Daha sonra bu hissəcikləri orqanizmin müəyyən oblastlarına daxil edərək sonra isə dəyişən maqnit sahəsi vasitəsilə qızdırmaqla lokal hipertemik nöqtələr almaq mümkündür. Bu qızdırılmış lokal hissələrlə müalicəvi funksiyalar yerinə yetirirlər. Son illərdə "nano" fenomeninin başa düşülməsində irəliliyi ilə böyük addımlar atılmışdır və artıq ölçüləri, forması və bəzən də strukturu idarə olunan sferik monokomponentlidən tutmuş mürəkkəb çoxkomponentli nano hissəciklərin alınma texnoloqiyaları mövcuddur.

Qeyd olunduğu kimi, tibbi bioloji yönümlü maqnit nano hissəciklərinə olan marağın artması onların n- ölçü effektlərinin təzahürü ilə bağlı olan qeyri adi fiziki və fiziki-kimyəvi xassələri ilə əlaqədardır.

Hissəciklərin kiçildilən ölçüləri müəyyən fiziki hadisələr üçün uyğun dalğa uzunluqları tərtibində olduqda onların xassələrində, o cümlədən maqnit və optik xassələrində güclü dəyişikliklər baş verir. Hissəciklərin ölçüləri azaldıqca fərqli kordinasiya ədədinə və lokal əhatəsinin simmetriyasına və s. xassələrə malik olan "səth" artımlarının nisbi payı artır və bu isə onların fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Xüsusi halda, müəyyən olunmuşdur ki, nano hissəciklərin maqnitləşmə vektoru (bir atoma düşən) və maqnit anizotropiyası massiv nümunə üçün olan qiymətlərindən hiss olunacaq dərəcədə böyükdür.

## § 24.1. Nanotexnologiya nədir?

Ümumiyyətlə, texnologiya ilkin materialların xassələrini və formasını dəyişərək son məhsulun alınması üçün elmin nailiyyətlərinin ustalıqla tətbiq edərək işlədilən metodlar toplusuna deyilir. Nanotexnologiya isə verilmiş atomar (molekulyar) quruluşa malik son məhsulun ayrı-ayrı atom və ya molekulaları bir-birlərinə cəmləndirərək alınması metodlarıdır. Nanostrukturu yarıdan nanoqurğular atom və ya molekulaları tutaraq xotik deyil, verilmiş alqoritmlə bir-birinə birləşdirmək qabiliyyətinə malik olmalıdırlar. Qeyd etmək vacibdir ki, belə qurğular minillərdir ki, təbiətdə mövcuddurlar. Buna misal olaraq zülalların sintez olunmasını göstərmək olar. Zülalın sintezi zamanı onun quruluşu haqqında məlumatlar genetik informasiyaları özündə saxlayan DNT molekulundan zülal istehsal edən fabrik rolunu oynayan ribosom molekuluna çatdırılır. Bu informasiya DNT molekulunun bir hissəsinin (hər hansı bir zülal molekulunda amin turşuları ardıcılığının gen adlanan hissəsinin) tam əksi (surəti) olan informasiya RNT (İ-RNT) molekuluna vasitəsilə

çatdırılır. İ-RNT molekulu DNT molekulunun bir zənciri ilə komplimentar olan bir zəncirli spiral şəklində olur.

DNT-dən genetik informasiyanın üzünün RNT-yə köçürülməsi prosesi trans-kripsiya adlanır. Bu prosədə xüsusi ferment polimeraza DNT molekulu boyu hərəkət edərək bu və ya digər genin istənilən qədər sürətlərini çıxararaq İ-RNT zənciri əmələ gətirir.

Beləliklə, müəyyən proqram yazılmış İ-RNT molekulu və transport-RNT molekulları vasitəsilə zülalı sintez etmək üçün lazım olan materiallar (amin turşuları) ribosoma çatdırılır. Daha sonra ribosom molekulu İ-RNT molekulu boyunca «sürünərək» bu molekulda yazılmış proqram əsasında zülal sintez edir. Zülalın translyasiya adlanan sintezi başa çatdıqdan sonra ribosom zülalla birlikdə İ-RNT-ni tərk edir və zülal orqanizmdə lazım olduğu yərə göndərilir. Beləliklə, gördük ki, zülaldan və RNT-dən təşkil olunmuş nanoqurğu təbii asssembler (atomları bir yərə yığaraq verilmiş qaydada struktur yaradan qurğu) rolunu oynayır.

Nanotexnologiyanın inkişafına təkan verən bəzi tarixi məqamlara nəzər salaq.

Qədim Yunan filosofu Demokrit 2400 il bundan əvvəl maddənin ən kiçik hissəciyini təsvir etmək üçün ilk dəfə atom sözünü işlətməmişdir. 1905-ci ildə A. Eynşteyn şəkər molekulunun ölçüsünün ~1 nm olduğunu göstərmişdir. 1931-ci ildə alman fizikləri M. Knoll və E. Ruska nanoölçülü obyektləri tədqiq etməyə imkan verən elektron mikroskopu yaratdılar. 1959-cu ildə Feynman göstərdi ki, istənilən strukturu bir başa atomlardan yaratmaq fizikanın fundamental qanunları ilə ziddiyyət təşkil etmir.

1968-ci ildə Alfred Ro və Con Artur cisimlərin səthlərinin işlənilməsinin elmi əsaslarını verdilər. 1974-cü ildə Taniquçi ilk dəfə nanotexnika sözünü işlətməmişdir. 1981-ci ildə Binnig və Rorer skanəedic tunel mikroskopu kəşf etdilər. Bu mikroskop maddəyə atom səviyyəsində təsirləri öyrənməyə imkan verdi. 1985-ci ildə Robert Kerl və Xerold Kroto 1 nanomet ölçülü olan cisimlərin ölçülərini təyin etməyə imkan verən texnologiya hazırladılar. 1998-ci ildə Dekker nanotranzistor yaratdı.

Nanosistemlərin fizikiz-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi, onların texnoloji tətbiqi göstərir ki, kütləsi və ölçüləri sıfıra yaxınlaşan, lakin gördükləri işlərin effektivliyi çox yüksək olan texniki sistemlər, o cümlədən nanosistemlər gələcəkdə təbabətin, materialşünaslığın, sənayenin, kosmonavtikanın, ekologiyasının və s. inkişafında inqilabi rol oynayacaqlar.

## § 24.2. Nanotexnologiyada işlənilən avadanlıqlar

Təbiidir ki, istənilən texnologiya, istər makro, istər mikro və istərsə nano səviyyəli texnologiya müəyyən fiziki kəmiyyətləri ölçmək üçün lazım olan cihazsız keçinə bilməz. Məsələn, kiçik məsafələri (ölçüləri) təyin etmək üçün xüsusi cihazlar mövcuddur. Millimetr ( $10^{-3}$ m) tərtibli məsafələri ölçmək üçün xətkəşdən istifadə olunur. Lakin daha kiçik məsafələri ölçmək üçün adi optik

mikroskopundan istifadə olunur. Optik mikroskop  $0,25 \text{ mkm-ə}$  ( $0,25 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ) qədər olan məsafələri ölçməyə imkan verir. Optika qanunları əsasında işləyən mikroskopların təkmilləşdirilməsi onların elektron variantının yaranmasına gətirib çıxardır. Bu mikroskop vasitəsilə nanometr tərtibli ölçüləri müşahidə etmək mümkün olur. Məsələn, atom qəfəslərini bir-birindən ayırmaq mümkün olur, lakin onlardakı defektləri aşkar etmək mümkün olmur. Nanotexnologiya üçün isə «görünən» atomlar lazımdır. Belə qurğuların imkanları «tükəndikdən» sonra tunel effekti əsasında 1981-ci ildə skanəedici tunel mikroskopu (STM) yarandı. Tunel effekti klassik fizikada analoqu olmayan kvantmexaniki effektdir.

Klassik mexanika nöqtəyi-nəzərindən heç bir  $E$  enerjisinə malik olan maddi cisim hündürlüyü  $U_0$  olan potensial baryeri  $E < U_0$  olduqda aşağı bilməz. Lakin maddi cisim kimi elektronu götürsək, məxsusi enerjisi rast gəldiyi potensial baryerdən kiçik olduqda belə o, müəyyən ehtimalla baryerin digər tərəfində ola bilər, sanki çəpərdə olan «deşikdən» və ya tuneldən keçmişdir. İlk baxışdan izah edilməsi mümkün olmayan bu tunel effekti elektronun həm korpuskulyar, həm də dalğa xassəsinə malik olması ilə əlaqədardır. Əgər elektron enerjisi  $E$  olan hissəcik olsaydı və onun qarşısına hündürlüyü  $U_0 > E$  olan çəpər (baryer) qoyulsaydı elektron ondan əks olunardı. Lakin elektron eyni zamanda həm hissəcik, həm də dalğa olduğundan o rentgen dalğaları kimi bu maneədən keçir.

Beləliklə, istənilən naqilin və ya yarımkəçiricinin səthində termoelektron emissiya hesabına deyil, tunel effekti hesabına müəyyən miqdarda sərbəst elektronlar müşahidə olunur. Əgər iki keçirici cisimləri bir-birindən  $0,5 \text{ nm}$  məsafədə yerləşdirsək və onlara kiçik potenciallar fərqi versək ( $0,1 \div 1 \text{ b}$ ), onların arasında tunel cərəyanı adlanan cərəyan yaranacaqdır.

Təsvir olunan təcrübəni tədqiq olunan cismin səthinə çox nazik olan iynə yaxınlaşdırsa bu səthin atom səviyyəsində quruluşunu müəyyən etmək olar.

Daha sonra 1986-cı ildə YBM şirkətinin laboratoriyasında yeni atom-güc mikroskopu yaradıldı. Belə mikroskoplar da cisimlərin səthini atom səviyyəsində öyrənməyə imkan verir. Lakin atom-güc və tunel mikroskoplarının işləmə prinsiplərinin eyni olmasına baxmayaraq atom-güc mikroskopları (AGM) atomlararası rabitə qüvvələrinin mövcudluğuna əsaslanmışdır. Kiçik məsafələrdə ( $\sim 0,1 \text{ nm}$ ) cisimlərin atomları arasında itələmə, nisbətən böyük məsafələrdə cazibə qüvvələri təsir edir. Atom-güc mikroskopu tədqiq olunan cismin səthindən və onu üzərində sürüşdürülən (gəzdirilən) almaz iynədən ibarət olur. Səthlə almaz iynə arasında təsir edən qüvvə dəyişdikdə iynənin birləşdirildiyi yay meyl edir və meyl qeyd olunur. Almaz iynə səthə yaxınlaşdıqda onun atomları səthin atomları tərəfindən cəzb olunurlar və məsafə kiçildikcə bu cazibə qüvvəsi artır. Lakin onların arasındakı məsafənin müəyyən qiymətindən sonra itələmə qüvvələri yaranır və bu qüvvələr cazibə qüvvələrini eksponensial olaraq azaldır.



Atom-güc mikroskopları nümunələrin keçirici olmasının tələb etmədiyindən onların vasitəsilə həm keçirici, həm dielektrik və həm də DNT-larını və digər yumşaq materialları tədqiq etmək olar. Zond mikroskoplarının sonrakı inkişafı bir sıra müxtəlif növ zond mikroskoplarının yaranmasına səbəb oldu.

1. Tunel zondları
2. Atom-güc zondları
3. Yaxın sahə optik zondları
4. Elektrostatik güc zondları.

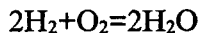
### § 24.3. Nanohissəciklərin kimyasının xüsusiyyətləri

Atom və molekul aləmində onları birləşdirən amil kimyəvi rabitələrdir. Kimyəvi rabitənin təbiəti müsbət və mənfi yüklü hissəciklər arasında mövcud olan elektrostatik qarşılıqlı təsir xarakteri daşıyır. Ümumiyyətcə, kimya maddənin tərkibini, quruluşunu, xassələrini və onlarda baş verən çevrilmələri ümumi fizika prinsipləri əsasında öyrənən elmdir.

Kimyəvi rabitələrin möhkəmliyi (enerjisi, gücü və s.) müxtəlif maddələr üçün müxtəlifdir: bəzi maddələr atomları arasındakı qarşılıqlı təsir zəif olduğundan kiçik təsirdən asanlıqla parçalanırlar (məsələn, xörək duzu suda dissosiasiya edir), digər maddələrin atomları arasındakı qarşılıqlı təsirlər nisbətən güclü olduğundan deformasiyaya uğrayırlar, lakin dağılırlar (məsələn, metallar), bəzilərinin atomları arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri çox güclü olduğundan nə temperatur, nə təzyiq onlara hissedici təsir etmirlər. Məsələn, bu növ uyğun olaraq rabitələr ion (düzlar), metallik (metallar) və kovalent rabitələr (almaz) adlanırlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, atomlar bir-birləri ilə kimyəvi rabitəyə girməklərinin əsas səbəbi onların dayanıqlı elektron konfigurasiyası (tam dolmuş elektron örtüyü) əldə etmək meylləridir.

Aydındır ki, atomlar arasında kimyəvi rabitənin yaranması kimyəvi reaksiyaların baş verməsi nəticəsində yaranır. Bu zaman çevrilməyə məruz qalan maddələr reagentlər, yeni əmələ gələn maddələr isə reaksiyanın məhsulları adlanırlar. Məsələn,



Reaksiyanın gedişinə bir sıra faktorlar: temperatur, təzyiq, ilkin maddələrin halı və konsentrasiyası güclü təsir göstərirlər. Ənənəvi kimya, fizika, mexanika adətən külli miqdarda hissəcikləri olan makroskopik, massiv maddələrlə məşğul olur, atomlarının sayı hədsiz çox olan maddə bütöv, səlt görünür və onun atomar xassəyə malik olması o qədər də böyük əhəmiyyət kəsb etmir. Massiv, kompakt maddələrlə həyata keçirilən texnologiya Balk-texnologiya adlanır. Dəqiq (presezion) texnikanın, xüsusi halda skanəedici mikroskopiyanın sürətlə inkişafı maddələri atom və ya molekul səviyyəsində öyrənməyə imkan verdi. Məlum olmuşdur ki, eyni bir maddə (cisim) onun tədqiq olunan nümunəsindəki atomların sayından asılı olaraq müxtəlif kimyəvi xassələrə və reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olur. Məsələn, massiv qızıl parçası sarı, parıldayan rəngə malik olduğu halda, onun hər hansı digər komponentdə (həll-

edicidə) alınmış kolloid suspenziyası (kolloid məhlulu) bənövşəyi rəng alır. Bu onu göstərir ki, qızılın işığı əksətdirmə xassəsi hissəciyin ölçülərini kiçiltdikcə dəyişir. Qeyd edək ki, suspenziya iki komponentin getereogen qarışığına deyirlər. O bir komponentin daha böyük hissəciklərinin ikinci komponentin mühitində asılmış halda olan bir sistemdir.

Maddənin hissəciklərinin tərkibindəki atomlarının sayını onun xassələrinə təsirinin vacibliyinə görə Mendeleev cədvəlinin qruplardan və sıralardan sonra «üçüncü komponent» adlandırmışlar. Qeyd etmək lazımdır ki, nanoölçülü hissəcikləri almaq üçün aparılan təcrübələr bu cür hissəciklərin kimyəvi və fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqinə marağı xeyli artırmışdır. Məlum olmuşdur ki, nanoölçülü hissəciklər çox böyük kimyəvi reaksiyaya girmək qabiliyyətinə malikdir və onların iştirakı ilə gedən reaksiyalar daha sürətlə baş verirlər. Axırncı xassələr isə yeni effektiv katalizatorların yaradılmasına gətirib çıxardı. Hal-hazırda alimlər praktiki olaraq bütün kimyəvi elementlərin nanostrukturalarını sintez edə bilirlər və bu da onların tədqiqi üçün geniş imkanlar açır.

Ölçüləri 10 nm-dən kiçik olan klasterlər adlanan metal hissəcikləri yüksək kimyəvi aktivliyə və digər maddələrlə əlavə enerji tələb etmədən reaksiyaya girmək qabiliyyətinə malikdirlər. Belə hissəciklərin artıq izafi enerjiyə malik olmaları onların səthindəki atomların rabitələrinin kompensə olunmaqları ilə əlaqədardır.

Məsələ burasındadır ki, belə nanohissəciklərin səthində olan atomların payı kompakt maddənin səthində olan atomların payından çox-çox böyükdür və pay hissəciyin ölçüsü azaldıqca artır. Uyğun olaraq səthdə yerləşən atomların sistemin enerjisinə verdiyi pay artır. Səth atomlarının enerjilərinin artıqlığı səthi gərilmənin mövcudluğunu və kapilyar effektləri izah etməyə imkan verir və bu enerji artıqlığı maddənin ərimə temperaturuna, həll olmaya, elektrikkeçiriciliyə, oksidləşməyə, toksikliyə və s. güclü təsir göstərir. Beləliklə, deyilənlər başqa faktorlarla yanaşı maddənin xassəsinə və onun reaksiyaya girmək qabiliyyətinə təsir edən aktiv parametr kimi hissəciyin ölçüsünü qəbul etməyə imkan verir. Nanosistemlərin xassələrini öyrənən xüsusi elmi istiqamət olan nanosistemlərin fiziki-kimyəvi və ya nanokimyə bu sistemlərin ölçüləri ilə onların xassələri arasındakı əlaqəni müəyyənləşdirməklə məşğuldur,

Nanokimyədə maddənin hissəciklərin ölçüsündən və sayından asılı olaraq xassəsinə dəyişdirən kvant ölçü effektlərinin rolu o qədər böyükdür ki, hətta klasterlərin və nanohissəciklərin xassələrinin onların ölçülərindən və həndəsi formasından asılılığını əks etdirən elementlərin Mendeleev cədvəlinə oxşayan cədvəllərin qurulması cəhdləri olmuşdur.

Nanohissəciklərin alınması üçün çox sayda müxtəlif metodlar– biokimyəvi, fotokimyəvi, elektrik partlayışı, mikroemulsion, kondensasiya, vakuumda buxarlandırma, ion implantasiyası və s. kimi metodlar mövcuddur.

## § 24.4 Nanohissəciklərin təsnifatı

Nanokimyada terminologiya hələlik tam formalaşmayıb, lakin hamı tərəfindən qəbul olunur ki, nanokimya müxtəlif nanosistemləri öyrənir. Yuxarıda deyildiyi kimi nanosistem dedikdə ölçüsü 100 nm-dən böyük olmayan hissəciklərin hər hansı bir mühitdə asılmış vəziyyətdə olan halı nəzərdə tutulur. Nanosistemlər daha kiçik hissəciklərdən klasterlərdən təşkil olunur. Klasterin ölçüsü 10 nm-dən böyük olmur. Məhz klaster səciyyəsinə müxtəlif kvant effektləri özünü daha aşkar biruzə verir. Nanosistemlərin parametrlərini aşağıdakı cədvəl aydın nümayiş etdirir.

Faza halı	Atomlar	Klasterlər	Nanohissəciklər	Kompakt maddə
Diametr	$(0,1-0,3)\text{nm} \div (1-3)\text{Å}$	$(0,3-10)\text{nm} \div (3-100)\text{Å}$	$(10-100)\text{nm} \div (100-1000)\text{Å}$	$>100$
Atomların sayı	1-10	$10-10^6$	$10^6-10^9$	$>10^9$

Beləliklə, bir atomu ölçülərinə görə nanokimya obyektlərinin aşağı sərhəddi kimi, yuxarı sərhəd kimi isə atomların əl kritik sayı qəbul olunur ki, atomların sayı bu kritik qiymətdən çox olduqda hissəcik öz spesifik xassələrini itirərək özünü kompakt maddə kimi aparır. Maddənin növündən, klasterlərin formasından və atomlar arasındakı rabitənin növündən asılı olaraq çoxlu sayda müxtəlif nanoobyektlər mövcuddur.

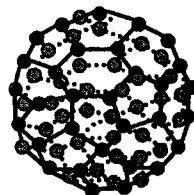
Ən sadə nanohissəciklər təsirsiz qazların atomlarından əmələ gələn obyektlərdir. Atomlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri zəif Van-der-Vaals qüvvələridir. Burada bərk kürə modeli tətbiq oluna bilər. Belə hissəciklərdə rabitə enerjisi çox kiçik olduğundan bir atomu hissəcikdən ayırmaq üçün çox az enerji tələb olunur. Buna görə belə nanohissəciklər  $T < 100\text{K}$  temperaturlardan aşağı temperaturlarda mövcud olurlar.

Bir neçə atomdan ibarət metallik klasterlər həm kovalent, həm də metallik rabitələr hesabına yaranırlar. Metal nanohissəciklər çox böyük reaksiyaya girmək qabiliyyətinə malikdirlər və çox hallarda katalizator kimi istifadə olunurlar. Metal nanohissəcikləri adətən oktaedr, ikosaedr və tetraedr formasında olurlar.

Nanohissəciklərə misal olaraq bir-biri ilə kovalent rabitə vasitəsilə birləşən karbon atomlarından ibarət çoxüzlülərdən təşkil olunmuş və strukturu almazdan və qrafitdən fərqli olan və mikroskopik futbol topunu xatırladan fullerenləri göstərmək olar (şəkil 24.1).

Fullerenlərin yeni sürtkü yağlarının, yeni növ yanacaqların almazaoxşar ifratmöhkəm birləşmələrin alınmasında və s. geniş istifadə olunur.

Nanostrukturların daha bir vacib nümayəndəsi nanoborulardır. Nanoboru təqribən  $10^6$  karbon atomundan ibarət, diametri nanometr, uzunluğu isə onlarla mikron olan boru şəklində içi boş molekuldan ibarətdir. Nanoborunun yüksək məxsusi səthə, elektrik-



Şəkil 24.1

keçiriciliyə və möhkəmliyə malik olması onun əsasında müxtəlif proseslərdə effektiv katalizatorların yaradılmasına səbəb olmuşdur. Məsələn, nanoborudan uzun müddət işləyən yeni enerji mənbələri - yanacaq qəfəsləri hazırlanır. Yanacaq qəfəsləri reaksiya nəticəsində oksigenə və hidrogenə parçalanan etil spirti ilə doldurulur. Bu zaman böyük miqdarda istilik ayrılır. Nanoborular gələcəkdə bioloji, yanacaq olacaq hidrogeni kiçik həcmdə böyük miqdarda yığıb saxlamağa imkan verir.

Yanacaq qəfəsləri əsasında yaradılmış mühərriklərdə elektrik enerjisi almaq üçün hidrogenlə ( $H_2$ ) oksigen ( $O_2$ ) arasında gedən reaksiyadan istifadə olunur. Nəticədə su buxarı ətrafa yayılır. Enerjinin böyük miqdarda kiçik həcməldə yığılmasını başa düşmək üçün materiya ilə enerji arasındakı  $E=mc^2$  əlaqəsini xatırlamaq lazımdır. Məsələn, 0,1 kq kütləyə  $E = 0,1kq \cdot 3 \cdot 10^{10} \frac{m^2}{san^2} \approx \approx 10^{16} Coul$  enerji toplandığını görürük. Bu isə atom bombası partlayışından alınan enerjiden 100 dəfə çoxdur.

Qeyd etmək maraqlıdır ki, materiyanı enerjiyə çevirmək çox çətindir. Onu demək kifayətdir ki, günəşdə gedən termonüvə reaksiyalarında belə yalnız 1% maddə enerjiyə çevrilir. Deməli Günəşin özü nəhəng hidrogen yanacaq qəfəsidir. Burada böyük enerji ayrılmaqla iki hidrogen atomu bir helium atomuna çevrilir.

Nanostrukturulara misal olaraq ion klasterlərini ( $NaCl$ -un kristallik qəfəsi), şaxələnmiş fraktol (qurum, aerosol və aerogellər, kolloidlər və s.) klasterləri, molekulyar klasterləri və s. göstərmək olar. Ən çox yayılmış klasterlər molekulyar klasterlərdir. Bir çox bioloji makromolekullar (zülallar) molekulyar klasterlər sinfinə daxildir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. Химическая связь и строение молекул М.-Л., Госхимиздат, 1946
2. Паулинг Л. Природа химической связи. М.-Л., Госхимиздат, 1947
3. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947
4. Ферми Э. Молекулы и кристаллы, ИЛ, 1947
5. Гайтлер В. Элементарная квантовая механика. ИЛ, 1948
6. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия, ИЛ, 1948
7. Веселов М.Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул, М. Гостехтеоретиздат, 1955
8. Козман У. Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960
9. Берсукер И.Б., Аблов А.Б. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев Изд. «Штинца», 1962
10. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов, М.-Л., Изд. Физ.-мат. Лит., 1963
11. Пиментал Дж., Мак Клеплан О. Водородная связь, М., «Мир», 1964
12. Тереньев А.П., Потапов Б.М. Основы стереохимии. М. – Л. «Химия», 1964
13. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М., «Мир», 1965
14. Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965
15. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. М., «Мир», 1968
16. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М., «Мир», 1968
17. Грей Г. Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967
18. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М., «Мир», 1968
19. Кристи Р., Питти А. Строение вещества: введение в современную физику. М., «Наука», 1969
20. Уэрт И., Томсон Р. Физика твердого тела. М., «Мир», 1969
21. Шукарев С.А. Неорганическая химия . Т.1, 2. м., «Высшая школа», 1970, 1974
22. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., «Наука», 1971
23. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Т.2 М., «Наука», 1971
24. Богданов Р.В. От молекулы к кристаллу. Л., «Химия», 1972
25. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., «Высшая школа», 1973
26. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М., «Мир», 1973

27. Давыдов А.С. Квантовая механика М., «Мир» 1973
28. Татевский В.М. Строение молекул . М., «Химия», 1973
29. Минкин В.И. Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул М., «Высшая школа», 1979
30. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., Атомиздат., 1980
31. Məsimov E.Ə. Nüvə maqnit rezonansı. Bakı, BDU nəşriyyatı, 1993
32. Məsimov E.Ə. Su və canlı orqanizm. Bakı, 1994.
33. Гликман С.А. Введение в физхимию высокополимеров, Из.СГУ, 1959.
34. Тагер А.А. Физико-химия полимеров, Госхимиздат, Москва, 1978.
35. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. – Физика полимеров, Ленинград, Химия, 1990.
36. Масимов Э.А., Прудько В.В., Гаджиев С.А., Хомутов Л.И. - Коллоидный журнал, 1984, с.798
37. Масимов Э.А., Прудько В.В., Хомутов Л.Н. - Коллоидный журнал 1983, с.1006
38. E.Ə.Məsimov «Polimerlərin fiziki-kimyası», 2009.
39. E.A.Məsimov «Вода и живой организм», 2007.

# MÜNDƏRİCAT

Ön söz .....	3
<b>I HİSSƏ. ATOMUN QURULUŞU.</b>	
<b>I FƏSİL. Atom haqqında ümumi məlumat</b>	
§ 1.1. Atom. Kimyəvi element.....	4
§ 1.2. Atomların kütləsi və ölçüləri .....	5
<b>II FƏSİL. Atom haqqında təsəvvürlərin inkişafı .....</b>	<b>9</b>
§ 2.1. Atomun quruluşunun mürəkkəbliyini sübut edən hadisələr	9
§ 2.2. Atomun Tomson modeli .....	10
§ 2.3. $\alpha$ - hissəciklərin səpilməsinə aid Rezerford təcrübələri. Atomun planetar modeli .....	12
§ 2.4. Bor postulatları .....	14
§ 2.5. Bor nəzəriyyəsində istifadə olunan təcrübi və nəzəri faktlar...	15
§ 2.6. Hidrogen atomu üçün Bor modeli və onun çətinlikləri.....	22
<b>III FƏSİL. Mikrozərrəciklərin dalğa xassələri. ....</b>	<b>26</b>
§ 3.1. Mikrozərrəciklərin dualizm xassəsi. De-Broyl dalğaları.....	26
§ 3.2. Kvant mexanikasının yaranması. Şredinger tənliyi.....	29
<b>IV FƏSİL. Atomların quruluşunun kvantmexaniki izahı. ....</b>	<b>32</b>
§ 4.1. Kvant mexanikası baxımından hidrogen atomunun quruluşu	32
§ 4.2. Elektronun spini.....	35
§ 4.3. Mürəkkəb atomların elektron quruluşunun kvantmexaniki öyrənilməsi. Sərbəst elektronlar modeli .....	36
§ 4.4. Atomlarda elektronların kvant ədədləri.....	39
§ 4.5. Atomlarda elektronların halları.....	40
§ 4.6. Atom orbitallarının elektron buludu şəklində göstərilməsi....	41
§ 4.7. Atomların elektron təbəqələri və elektron konfigurasiyası....	43
§ 4.8. Pauli prinsipi .....	45
§ 4.9. Hund qaydası .....	46
§ 4.10. Qurma prinsipi .....	47
<b>V FƏSİL. Elementlərin dövri sistemi.....</b>	<b>48</b>
§ 5.1. Dövri sistemin quruluş prinsipi.....	48
§ 5.2. Dövri sistemə görə elementlərin valentliyi.....	52
§ 5.3. Valentlik haqqında .....	53
§ 5.4. Atomun ionlaşma potensialı.....	55
§ 5.5. Atomun elektrona hərisliyi.....	60
§ 5.6. Atomun elektromənfiliyi .....	61
§ 5.7. Atom və ion radiusları.....	62
§ 5.8. Koordinasiya ədədi .....	67

<b>VI FƏSİL. Çoxelektronlu atomların kvant ədədləri.....</b>	<b>68</b>
§ 6.1. Atomun tam orbital və tam spin kvant ədədləri.....	68
§ 6.2. Spin-orbital qarşılıqlı təsir. Tam moment kvant ədədi	71
§ 6.3. Atomun əsas terminin tapılması .....	72
§ 6.4. Atomun verilmiş elektron konfigurasiyasının termlərinin tapılması .....	74
§ 6.5. Atomun orbital və spin maqnit momentləri.....	77
§ 6.6. Çoxelektronlu atomların optik spektrləri.....	80
 <b>VII FƏSİL. Xarici maqnit sahəsinin atoma təsiri.</b>	<b>82</b>
§ 7.1. Çoxelektronlu atom xarici maqnit sahəsində .....	82
§ 7.2. Zeyeman effekti.....	83
§ 7.3. Paşen-Bak effekti.....	85
§ 7.4. İfrat incə qarşılıqlı təsir.....	86
 <b>VIII FƏSİL. Xarici elektrik sahəsinin atoma təsiri.</b>	<b>87</b>
§ 8.1. Hidrogen atomu xarici elektrik sahəsində. Ştark effekti	87
§ 8.2. Çoxelektronlu atomlar üçün Ştark effekti .....	90
 <b>IX FƏSİL. Atomların rentgen spektrləri.</b>	<b>92</b>
§ 9.1. Tormozlanma və xarakteristik rentgen şüalanması .....	92
§ 9.2. Rentgen spektrləri .....	94
 <b>II HİSSƏ. MOLEKULLARIN QURULUŞU</b>	
<b>X FƏSİL. Molekullar haqqında ümumi məlumat</b>	<b>96</b>
§ 10.1. Molekullar, ionlar və sərbəst radikallar .....	96
§ 10.2. Adiabatik yaxınlaşma .....	96
§ 10.3. Molekulların quruluşunun kvantmexaniki öyrənilməsi metodları.....	98
§ 10.4. Molekulun elektron enerjisinin nüvələrarası məsafələrdən asılılığı.....	102
§ 10.5. Yan-Teller teoremi .....	105
 <b>XI FƏSİL. Kimyəvi rabitənin növləri.</b>	<b>106</b>
§ 11.1. Birelektronlu kimyəvi rabitə. $H_2^+$ ionu .....	106
§ 11.2. $H_2$ molekulu. Qaytler-London metodu .....	108
§ 11.3. Kovalent rabitə.....	113
§ 11.4. İon rabitəsi .....	115
§ 11.5. Donor-akseptor rabitəsi .....	119
§ 11.6. Hidrogen rabitəsi.....	120
§ 11.7. Metallik rabitə.....	123
§ 11.8. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri .....	124
§ 11.9. Kompleks birləşmələr .....	126



<b>XII FƏSİL. Molekullarda elektronların halları.</b> .....	130
§ 12.1. İkiatomlu molekullarda elektronların halları.....	130
§ 12.2. Eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların elektron konfigurasiyası.....	131
§ 12.3. İkiatomlu molekullar üçün enerji diaqrammı.....	133
§ 12.4. Eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları.....	134
§ 12.5. Müxtəlif atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları.....	138
§ 12.6. Elektron konfigurasiyasına görə ikiatomlu molekulların bəzi xassələrinin izahı.....	140
§ 12.7. Xətti molekulların elektron hallarının təsnifatı.....	141
§ 12.8. Qeyri-xətti molekulların elektron hallarının təsnifatı.....	144
<b>XIII FƏSİL. Hibridləşmə nəzəriyyəsi.</b> .....	147
§ 13.1. Kimyəvi rabitələrin istiqamətlənməsi.....	147
§ 13.2. Atom orbitallarının hidridləşməsi.....	149
§ 13.3. $sp^3$ - hibridləşmə.....	150
§ 13.4. $sp^2$ - hibridləşmə.....	153
§ 13.5. $sp$ -hibridləşmə.....	155
§ 13.6. Atomun valent halı.....	156
§ 13.7. $\sigma$ -, $\pi$ - və $\delta$ rabitələr.....	157
§ 13.8. $AB_n$ tipli molekulların fəza quruluşu.....	158
§ 13.9. Bir-, iki- və üçqat rabitələr.....	160
<b>XIV FƏSİL. Molekullarda izomerlik.</b> .....	167
§ 14.1. İzomerlik.....	167
§ 14.2. Quruluş izomerliyi.....	167
§ 14.3. Fəza izomerliyi.....	169
§ 14.4. Kompleks birləşmələrdə izomerlik.....	173
§ 14.5. Konformasiya analizi haqqında.....	175
<b>XV FƏSİL. Kimyəvi rabitələrin əsas xarakteristikaları.</b> .....	177
§ 15.1. Kimyəvi rabitələrin uzunluğu.....	177
§ 15.2. Valent bucaqları.....	179
§ 15.3. Kimyəvi rabitənin möhkəmliyi.....	181
§ 15.4. Effektiv yük və kimyəvi rabitələrin polyarlığı.....	184
§ 15.5. Kimyəvi rabitənin polyarizəlməsi.....	186
§ 15.6. Qeyri-polyar və polyar molekullar.....	186
§ 15.7. Molekulun dipol momentinin təcrübədə təyini.....	189
§ 15.8. Dipol momenti və molekulların quruluşu.....	191

### III HİSSƏ. MADDƏNİN AQRƏQAT HALLARI

<b>XVI FƏSİL. Kristallik quruluş.</b> .....	<b>194</b>
§ 16.1. Aqrəqat halları .....	194
§ 16.2. Kristallar .....	195
§ 16.3. Kristalların polimorfluğu və izomorfluğu .....	197
§ 16.4. Kristal qəfəslərin növləri .....	198
§ 16.5. Sadə kristallik quruluşlar .....	200
§ 16.6. Koordinasiyahı kristallik quruluş .....	201
§ 16.7. Adalı, zəncirli və laylı kristallik quruluşlar .....	207
§ 16.8. İon kristallarının rabitə enerjisi .....	209
§ 16.9. Kristallarda defektlər .....	216
§ 16.10. Bərk cisimlərin zona nəzəriyyəsinin əsasları .....	219
§ 16.11. Yarımkəçiricilər .....	228
§ 16.12. Dielektriklər .....	230
§ 16.13. İfrat keçiricilik .....	242
§ 16.14. İfrataxıcılıq .....	246
§ 16.14.1. HeII-kvant mayesidir .....	246
§ 16.14.2. HeII-nin enerji spektri .....	249
§ 16.14.3. HeII-də yayılan səs dalgaları .....	252
§ 16.14.4. Maye He <sup>3</sup> -ün xassələri .....	253
§ 16.14.5. He <sup>3</sup> – He <sup>4</sup> məhlullarının xassələri .....	256
§ 16.14.6. He <sup>3</sup> - He <sup>4</sup> maye məhlullarının hal diaqramı .....	260
<b>XVII FƏSİL. Mayələr və amorf maddələr.</b> .....	<b>266</b>
§ 17.1. Mayələrin quruluşu .....	266
§ 17.2. Suyun quruluşu və xassələri .....	268
§ 17.2.1. Suyun fiziki xassələri .....	269
§ 17.2.2. Hidrogen rabitəsi .....	271
§ 17.2.3. Suyun struktur modelləri .....	273
§ 17.3. Məhlullar .....	275
§ 17.3.1. Qazların məhlulları .....	276
§ 17.3.2. Maye məhlullar .....	279
§ 17.4. Elektrolitlərin məhlulları .....	282
<b>XVIII FƏSİL. Polimerlər. Polimer məhlulları. Məhlul-gel faza keçidi</b>	<b>286</b>
§ 18.1. Polimerlərin məhlulları .....	286
§ 18.2. Polimerlərin şişməsi və həll olması .....	290
§ 18.3. Polimerlərin duru məhlulları .....	295
§ 18.4. Polimerlərin qatı məhlulları .....	297
§ 18.5. Polimerlərin gəlləri .....	299
§ 18.6. Gəllərin faza halı .....	300
§ 18.7. Gələmələgəlmə nöqtəsi və gəlin ərimə nöqtəsi .....	304
§ 18.8. Gəlin reoloji xassələri .....	306
§ 18.9. Gəlin təbii sahələri .....	311

<b>XIX FƏSİL. Qazlar və maddənin digər halları.....</b>	<b>313</b>
§ 19.1. Maddənin qaz halı.....	313
§ 19.2. Qaz məhlulları.....	313
§ 19.3. Plazma.....	314
§ 19.4. Maddənin digər halları.....	317

**IV HİSSƏ. ATOM NÜVƏSİNİN QURULUŞU VƏ  
ELEMENTAR ZƏRRƏCİKLƏR**

<b>XX FƏSİL. Atom nüvəsinin quruluşu.....</b>	<b>318</b>
§ 20.1. Nüvənin tərkibi və ölçüləri.....	318
§ 20.2. Nüvənin rabitə enerjisi.....	320
§ 20.3. Nüvənin spini, maqnit momenti, izospini və cütliyü.....	321
§ 20.4. Təbii radioaktivlik. Radioaktiv parçalanma qanunu.....	323
§ 20.5. Nüvə reaksiyaları.....	327
§ 20.6. Nüvənin bölünməsi. Atom enerjisi.....	328
§ 20.7. Termonüvə reaksiyaları.....	331
§ 20.8. Elementar zərrəciklər.....	332

**V HİSSƏ. MADDƏNİN QURULUŞUNUN TƏDQIQI  
ÜSULLARI.**

<b>XXI FƏSİL. Maddənin quruluşunun spektroskopik tədqiqi üsulları.</b>	<b>337</b>
§ 21.1. Maddənin quruluşunun əsas tədqiqat üsulları.....	337
§ 21.2. Atom və molekulyar proseslərə uyğun spektral oblastlar.....	337
§ 21.3. Optik spektroskopiyaya.....	341
§ 21.4. Ultrabənövşəyi və görünən işıq spektroskopiyası.....	343
§ 21.5. İnfraqırmızı spektroskopiyaya.....	344
§ 21.6. Mikrodalğa spektroskopiyası.....	346
§ 21.7. Işığın səpilməsi.....	348
§ 21.8. Işığın kombinasiyon səpilməsi.....	352
§ 21.9. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası.....	355
§ 21.9.1. Nüvə maqnit rezonansı udulması.....	355
§ 21.9.2. Nüvələrin maqnit sahəsində enerji səviyyələri.....	357
§ 21.9.3. Maqnit rezonans udulması.....	358
§ 21.10. Nüvə kvadrupol rezonansı spektroskopiyası.....	361
§ 21.11. Elektron paramaqnit rezonansı spektroskopiyası.....	364
§ 21.12. Rentgen spektroskopiyası.....	367
§ 21.13. Qamma-rezonans spektroskopiyaya.....	367
§ 21.14. Fotoelektron və rentgenelektron spektroskopiyası.....	368
§ 21.15. Kütlə spektroskopiyası.....	369
§ 21.16. Dielektrik spektroskopiyası.....	370

<b>XXII FƏSİL. Maddənin quruluşunun tədqiqi üçün istifadə olunan difraksiya metodları</b>	377
§ 22.1. Rentgen quruluş təhlili .....	377
§ 22.2. Elektronografiya və neytronoqrafiya metodları.....	378
<b>XXIII FƏSİL. İkifazlı sistemlərdə paylanma metodu.....</b>	<b>382</b>
§ 23.1. Maye çox fazalı sistemləri.....	384
§ 23.2. Faza diaqramı.....	388
<b>XXIV FƏSİL. Nanohissəciklərin xassələri.....</b>	<b>391</b>
§ 24.1. Nanotexnologiya nədir? .....	394
§ 24.2. Nanotexnologiyada işlənən avadanlıqlar .....	395
§ 24.3. Nanohissəciklərin kimyasının xüsusiyyətləri.....	397
§ 24.4. Nanohissəciklərin təsnifatı və alınması.....	398
<b>ƏDƏBİYYAT .....</b>	<b>401</b>

---

---

Çapa imzalanıb 21.01.2011-ci il.  
Sayı 500. Formatı 70x100 1/8.  
Həcmi 51 çap vərəqi, Əla növ kağız.

---

---

*AzTU-nun mətbəəsi. H.Cavid pr.25.*  
*Tel: (+012) 439-14-52*  
*E.mail: [aztumetbee@yahoo.com](mailto:aztumetbee@yahoo.com)*