

**N. G U L L Y Ý E W**

# **BARLAGYŇ FIZIKI**

## **USULLARY**

**Ýokary okuw mekdepleriniň talyplary üçin  
okuw gollanmasy**

**Türkmenistanyň Bilim ministrligi  
tarapyndan hödürlenildi**

**A ş g a b a t - 2 0 10**

#### UOK 5.4.3.4

Gullyýew N. Barlagyň fiziki usullary. Okuw kitap. Aşgabat. 2010 ý. 154 sah.

Bu okuw kitap himiýa hünäriň talyplaryna, himiki maddalaryň hilini, mukdaryny, düzümini, maddalaryň we molekulalaryň gurluşlaryny öwrenýän hünärmenlere niýetlenen.

Barlagyň fiziki usullarynyň halk hojalygyň dürli pudaklarynda giňden ulanylýandygyny nazarda tutup, bu okuw kitap okuw maksatnama esaslanyp ýazylan. Fiziki usullaryň kömegi bilen her bir himiki birleşmäniň, öndürýän önümleriň hem-de çig mallaryň hilini, mukdaryny, düzümini we olardaky molekulalaryň, atomlaryň gurluşlaryny ýokary takyklykda kesgitläp bolýar.

## Mazmuny

<b>Sožbaşy</b> .....	10
Giriş.....	11
Himiki usullar. Fiziki-himiki usullar. Fiziki usullar.....	17

### **I. Spektroskopiýa usullary.**.....18

I. 1. Spektral usullaryň umumy häsiýetlendirilişi.....	18
I. 2. Radiospektroskopiýa usullary.....	23
I. 2.1. ÝMR-ň umumy teoriýasy.....	24
I. 2.2. Elektron gabow we himiki süýüşme.....	29
I. 2.3. Spin-spin arabaglanşygy.....	35
I. 2.4. Ýokary duýgur PMR spektrleriň barlagy.....	38
I. 2.5. PMR-de integrirleme.....	42
I. 2.6. ÝMR – C <sup>13</sup> spektroskopiýa.....	43
I. 2.7. ÝMR – C <sup>13</sup> himiki süýüşme.....	46
I. 2.8. ÝMR – C <sup>13</sup> -de spin-spin arabaglanşygy.....	49
I. 2.9. Furýe özgertmeli ÝMR – C <sup>13</sup> -de integrirleme.....	50
I. 2.10. EPR spektroskopiýa.....	52
I. 2.11. EPR spektroskopiýada aş-aýuka bölünmek.....	56
<b><u>I. 3.1. Optiki spektroskopiýa..</u></b> .....	61
I. 3.2. IG – spektroskopiýa.....	61
I. 3.3. IG spektrleriň alnysy we integrirleniş usullary. .....	63
I. 3.4. UM spektroskopiýa.....	66
I.3.5. UM spektrleriň alnysy we integrirleniş usullary. .....	72

I.3.6. K.D. spektroskopiya.....	74
I.3.7. K.D. spektrleriň alnyşy we integrirlenşi.....	75
<b><u>I.4.1. Rentgen sprektroskoiýa barada umumy informasiýa</u></b> .....	76
I.4.2. Rentgen kristallografiýasy.....	79
I.4.3. Rentgen şöhleleriniň ýaýraýyş kanuny.....	79
I.4.4. Difraksiýanyň ekspremental amala aşyrylyşy.....	81
I.4.5. Rentgen şöhleleriniň spektrleri.....	81
I.4.6. Mozliniň kanuny.....	85
I.4.7. Rentgen şöhleleriniň spektrlerindäki seriýalar.....	85
I.4.8. Rentgen şöhleleriniň tolkunlaryň absolýut kesgitlenişli.....	89
<b><u>I.5.1. Mýousbaueriň spektroskopiýasy.....</u></b> .....	91
I.5.2. Mýousbaueriň effekti.....	91
I.5.3. Dorbeliň deňlemesi we energiýa berijiligi...	93
I.5.4. $\gamma$ – rezonans spektrleriň alnyşy.....	94
<b><u>I.6.1. Atom spektroskopiýa.</u></b> .....	95
I.6.2. Atom emmission spektroskopiýa.....	96
I.6.3. Atom absorbsion spektroskopiýa.....	102
<b><u>I.7.1. Mass spektroskopiýa usuly</u></b> .....	104
I.7.2. Mass spektrleriniň umumy gurluş shemasy...	105
I.7.3. Ionlaşdyрма usullary.....	106
I.7.4. Mass spektrleriň alnyşy we peýdalanylyşy.....	107
<b><u>II.1. Dipol momentleriniň kesgitleniş usullary.</u></b> .....	109
II.2. Ştarkyň effekti boýunça dipol momentini kesgitlemek.....	113
II.3. Molekulýar desse usuly.....	114
II.4. Elektron rezonans usuly.....	114
II.5. Mikrotolkun oblastynda suwuklyklaryň momentlerini dielektrik ýitginiň kömegi kesgitlemek.....	115
<b><u>III. Polýarlaşma usullary.</u></b> .....	116
III.1. Optiki aýlanmanyň dispersiýasy/OAD.....	116

dipol  
bilen

III.2. Optiki aýlanmanyň dihroizmi.....	119
III.3. Kerrin effekti.....	122
III.4. Faradeýiň effekti.....	125
<b>IV. Elektrik usullary.....</b>	<b>129</b>
IV.1. Potensiometriýa.....	129
IV.2. Kulametriýa.....	134
IV.3. Woltampermetriýa.....	139
<b>V.1. Elektronagrafiýa.....</b>	<b>142</b>
V.2. Gaz elektronografıasy.....	142
<b>VI. Hödürlenýän sapaklar.....</b>	<b>145</b>
VI.1. Talyplara tehniki howsyzlygy düşündirmek..	145
VI.2. PMR spektrleri.....	146
VI.3. ÝMR-C <sup>13</sup> .....	146
VI.4. EPR spektrleri.....	147
VI.5. Yrgyldyly spektrleri.....	148
VI.6. Elektron spektrleri.....	148
VI.7. Kombinasion dargayş spektrleri.....	149
VI.8. Rentgen spektrleri.....	150
VI.9. Mass-spektrleri.....	150
VI.10. Nusganyň taýýarlanşy.....	151
Netije.....	152
Edebiýat.....	153

## Sözbasy

Elňizdäki “ Barlagyň fiziki usullary ” diýen okuw kitap şu wagta çenli täze türkmen elipbiýsinde we türkmen dilinde ýazylan ilkinji iş.

Bu işde himiki maddalarynyň hilini, mukdaryny we gurluşyny barlamakda, kesgitlemekde, identifisirlemekde ulanylýan esasy fiziki usullaryň peýdalansy, işleýiş prinsipleri hakynda gürrüň berilýär. Seredilýän fiziki usullar maddalaryň fiziki parametrleriň üýtgemegi, ýa-da dürli fiziki täsirleriň netijesinde bolup geçýän özgermeleriň netijesinde himiki maddalaryň düzüminiň we onuň üýtgeýşi hakyndaky takyk maglumatlary almaga uly ýardam berýär. Häzirki zaman ylmy-önümçilik barlaglarynda ulanylýan esasy gymmat bahaly hem-de ýokary düýgur, takyk, çalt, effektiv maglumatlary berip bilýän spektroskopiýa, polýarimetriýa, ionometriýa ýaly usullar bilen bir hatarda elektrik magnit we grawitasion meýdanlaryň täsirleri bilen alynýan informasiýalary berip bilýän köp usullar hakynda bu okuw kitapda aýdylýar.

Barlagyň fiziki usullary boýunça ýazylan bu gollamada, ilkinji gezek ýazylanlygy sebäpli onda käbir kemçilikler bolmagy mümkin, egerde kemçilikler bar bolsa olar hakynda bize habar bermegiňizi sizden haýyş edýäris.

Awtor.

## **Giriş.**

Hormatly Prezidentimiz öz Prezidentlik borjyny ýerine ýetirip başlan gününden bäri Türkmenistanyň her bir ýaşajysynyň gowy ýaşamagy üçin ylmyň-bilimiň ähmiýetiniň ulydygyny nygtap gelýär. Orta mekdepleriň 10 ýyllyk, ýokary mekdepleriň 5 ýa-da 6 ýyllyk bolmagyny ýola goýup, Türkmenistanyň Ylymlar Akademiýasyny açdy. Netijede täze ylmy-barlag institutlary açylyp, olarda ylmy has kämil ýola goýmak üçin uly işleri ýerine ýetirdi. Aspiranturadyr, doktoranturalaryň açylmagy bolsa ylmyň gelejekde ilatyň durmuş-ykdysady ýagdaýlaryny ýokarlandyrmaklyga uly itergi berip biljekdigine ýol açýar.

Gelejekdäki ýokary we orta okuw mekdeplerinde öz milli türkmen dilindäki okuw kitaplaryň ýa-da okuw gollanmalaryň sanynyň has artdyrylmagyny, olaryň ýokary okuw-ylmy derejede we elýeter bolmagyny, ýokary okuw mekdeplerindäki we ylymlar akademiýasyndaky ýokary ylmy derejeli alymlaryň dürli ugurlar boýunça dürli kitaplary ýazmaklygyny we olary degişli çaphanalarda çapdan çykarmaklygy ýola goýdy.

Barlagyň fiziki usullary himiki maddalaryň hilini, mukdaryny, düzümini barlamakda esasy häzirkizaman instrumental usullar ulanylýarlar. Bu usullar örän gymmat baha bolmagyna garamazdan ýerine ýetirip bilýän işleri örän netijeli, çalt we takyk. Bu usullarda himiki maddalara daşyndan elektromagnit tolkunlaryny, çaltlandyrylan elektronlary, elektrik, magnit, grawitasion meýdanlary, elektrik togyny we başgalary täsir etdirip, olardan degişli maglumatlary alýarlar.

Bu okuw kitapda himiki maddalaryň fiziki häsiýetleri esasynda, olaryň düzümi, gurluşy we başgalary hakynda örän takyk maglumatlary çalt, effektiv we ýokary duýgurlukda alýarlar.

Fiziki usullar bilen himiki maddalaryň düzümi we gurluş barlaglary geçirip watanymyzyň dürli pudaklarynda ulanylýan we öndürilýän önümleriň we maddalaryň hilini, mukdaryny we gurluşyny ýokary takyklykda kesgitlemek bolar. Bu mesele örän wajyp meseleleriň biri. Mysal üçin: iýmit senagatynda ulanylýan maddalaryň himiki düzümini kesgitlemekde, fiziki usullaryň kömegi bilen maddalaryň düzümini, ekologiki arassalygyny hemişe ýokary takyklygy bolan usullar bilen barlap durmak zerur, sebäbi ilatyň saglygynyň goralmagynda onuň örän uly ähmiýeti bar. Umuman barlagyň fiziki usullary bilen durmuşda ulanylýan beýleki maddalaryň düzümleriniň öwrenilmegi wajyp.

Barlagyň fiziki usullarynyň esasy meseleleriniň biri bolup bölejikler tarapyndan elektromagnit meýdanynyň siňdirilmeginiň ýada şöhlemenmeginiň fiziki teoriýasy esasynda bolup geçýän hadysalaryň netijesinde döreýän özgermeleriň üsti bilen maddalaryň (bölejikleriň) hilini, mukdaryny we gurluşyny kesgitlemek bolýar. Barlanylýan maddanyň düzümindäki bölekler we bölejikler bilen elektromagnit meýdany, elementar bölejikler ýa-da beýlekiler özara täsirleşenlerinde, her bir molekula, her bir atom, her bir bölejikler degişli häsiýetli arabaglanşyklaryň netijesinde özlerniň hususy başlangyç ýagdaýlaryny degişli özgerdýärler. Bu özgermeleri bolsa biz kabul edip degişli ýazgylary geçirsek, onda biz maddanyň hili, mukdary we gurluşlary hakyndaky degişli maglumatlary alarys. Dürli teribeleriň netijesinde ýagny biz, fiziki hadysalaryň bolup geçmeçliginiň netijesinde her bir maddanyň bölejikleriň özara täsirleşmesiniň we daşky täsir edýän güýçler bilen täsirleşmesiniň netijesinde bolup geçýän özgermelri kesgitläp maddanyň özgermegi hiliniň ýada mykdarynyň özgermegi ýa-da energiýa ýagdaýlarynyň özgermegi netijesinde kesgitläp bileris. Mysal üçin elektromagnit meýdanlaryň, ýada bölejikleriň täsiri bilen her bir himiki



maddanyň bölejikleriniň olar bilen özara täsirleşmesi netijesinde dürli fiziki hadysalar bolup geçýär. Bu bolsa dürli fiziki usullar bilen maddalaryň hili, mukdary ýa-da giňişlikdäki gurluşlary hakynda dürli maglumatlary almaga mümkinçilik berýär.

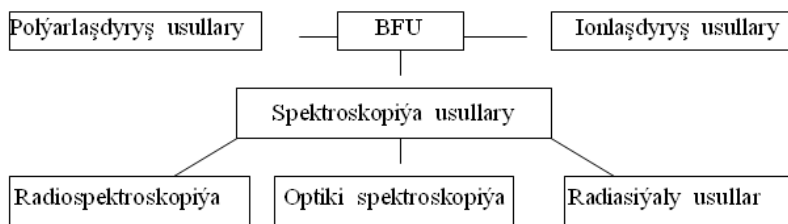
Ilki bilen biz önümizde nähile fiziki barlag meseleleriň duranlygyny anyklanymyzdan soňra, ýagny maddanyň hili, mukdary, gurluşy, özara baglanşyklary ýa-da beýlekileriň kesgittenmelidgini bilenimizden soňra degişli ylmy-barlaglary geçirmek üçin, degişli instrumental enjamlary, usullary we serişdeleri saýlap almany başarmaly. Mysal üçin, egerde biziň önümizde duran erginiň hilini, mukdaryny we gurluşyny takyk kesgitlemeli bolsak onda bize ilki ergin hakynda ilkinji informasiýalary bilmek gerek. Mümkin bolsa ol maddanyň adyny, nämeden, nähili ýagdaýlarda bölünip alandygy ýa-da nämeden sintezlenen we beýleki belli maglumatlary anyklamaly. Soňra alynan başlangyç maglumatlaryň netijesinde degişli fiziki usullary saýlap almalý. Eger-de ol suwuklyk bolup spirtler toparyna degişli bolsa, onda biziň tejribehanamyzda bar bolan şertlere görä barlag işlerini geçirmeli. Egerde bizde refraktometr bar bolsa, ol maddanyň tolkunlary serpmekligi esasynda degişli hil barada maglumaty alyp, onuň mukdaryny kesgitlemekligi bolsa degişli spektral usullar bilen kesgitlep bolar. Maddanyň gurluşy hakyndaky maglumaty bolsa radiospektroskopiýa usullaryna degişli bolan usullar bilen, mysal üçin ýadro-magnit rezonansy (YMR) usullary bilen takyk kesgitlep bolar.

Himiki maddalaryň millionlarça görnüşleriniň barlygy, olaryň her biriniň hem özlere degişli fiziki-himiki häsiýetleriniň bolmaklygy, hem-de olaryň dürli häsiýetleri kesgitlemek üçin, dürli usullaryň ulanylygy sebäpli, biziň önümizde degişli usullary ilki bilen saýlap

almany başarmak gerek. Soňra ol usullaryň işleýşini we alynan ylmy barlaglaryň netijelerini hasaplap dogry jogaplary almak gerek. Himiýanyň ösmekliginde fiziki usullar uly orun tutýar. Bu usullary ulanmazadan himiýany ösdürmek mümkin däl. Her bir himiýanyň tejribehanasynda häzirki zaman instrumental usullara deňişli ýeterlik abzallar we enjamlar bolmasa, onda biz fiziki barlaglary ýeterlik ýerine ýetirip bilmeris.

Her bir hünärmeniň we talybyň fiziki barlaglar usullary hakynda ýeterlik düşünje almaklygyny gazanmak üçin, biz olara barlaglaryň fiziki usullary (BFU) barada ýeterlik düşüňjeler bermeli. Bu iş bolsa olaryň bilim, ylmy- barlag we önümçilik baradaky umumy düşüňjeleri has kämilleşdirer. Himiýanyň, biologiýanyň, fizikanyň we matematikanyň durmuşdaky orunlaryny has aýdyň äşgär eder. Bu dersi özleşdiren hünärmenlerdir talyplar özleriniň bilimlerini seminar, tejribe we amaly sapaklarda özleşdirip bilerler. Barlagyň fiziki usullarynda alan düşüňjelerini beýleki dersleri öwrenenlerinde has çuňňur özleşdirip bilerler. Musal üçin BFU -nyň ol dersleri özleşdirmekde we ösdürmekde uly orny bar.

BFU-yň esasy usullary bolup elektromagnit tolkunlaryň maddalar we bölejikler tarapyndan sındirilimegi ýa-da şöhlenenmegine esaslanan spektroskopiýa usullary girýärler. Bulardan başgada ionlaşma, bölünme we beýleki fiziki hem-de fiziki usullar girýärler. Häzirki wagtda bu usullar ylymda, bilimde we önümçilikde giňişleýin ulanylýar we olar aşakdaky ýaly toparlardan durýarlar.



BFU-nyň her bir bölegi deňişlikde birnäçe toparlara bölünýärler, her bir topar hem toparjyklara bölünýärler. Umuman BFU-nyň ýüzlerçe dürli usullary bolup, olaryň berýän ylmy-barlag netijeleri hili, muldary we häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar. Ol usullaryň her biri öz ulanylyan, ornunda özlerniň deňişli gymmatlyklary bar. Bu usullaryň işleýşini we peýdalanşyny bolsa garaşsyz Türkmenistanyň himiýa hünärini öwrenýän her bir talybyň we hünärmeniň bilmegi zerur.

Barlagyň fiziki-himiki usullaryny özleşdirmek üçin himiki maddalaryň düzümine girýän molekulalaryň atomlaryň we atomdaky bölejikleriň fiziki we himiki häsiýetlerini çuňňur bilmegi. Olara temperaturanyň, basysyň, elekmagnit tolkunlaryň energiýalarynyň we beýlekileriň nähili täsir edýänligi hakyndaky maglumatlary göz ýetirýän bolmaly. Atomlar we kwant sanlar hakynda düşüňjani ýeterlik derejede özleşdiren bolmaly.

Häzirki wagtda himikler ösen fiziki usullary öz gündemleýin işlerinde peýdalanýarlar. Olaryň işinde häzirki zaman spektral usullary özlerniň köp maglumatlar berip bilýänligi sebäpli has giňişleýin peýdalanýarlar. Bu usullaryň ýerine ýetirýän barlag işlerini, himiki usullary bilen takyk ýerine ýetirip bolanok. Su sebäplere görä himiki maddalaryň spektral häsiýetlerini öwrenijilere bu usullary ýeterlik öwrenmekligi gerek.

Ýokarda agzalanlary özleşdirenlerinden soňra her bir öwreniji BFU-ny gerek we deňişli derejede ulanyp biler.

Bu bolsa biziň garaşsyz bitarap Türkmenistanymyzyň gülläp ösmegine öz goşandyny goşar.

### **Himiki usullar.**

Talyplar himiki barlaglary dersinde, esasan himiki maddalaryň düzümini, gurluşyny we beýleki häsiýetlerini öwrenenlerinde himiki özgermeleriniň esasynda bolup geçýän hadysalaryň esasynda barlanýan maddalaryň hiline, mukdaryna ýa-da gurluşyna göz ýetirmäge ýardam berýän maglumatlary tejribe we amaly işleriň netijesinde degişli netijä gelýär. Bu usulda donor-akseptor reaksiýalarda protonyň (kislota-esas), elektronyň (okislenme-gaýtarma), çödürme ýagdaýlary, kompleks emele getirme, ekstraksiýa we beýleki usullar ulanylýar. Gazyň bölünmegi, reňkiniň üýtgemegi, indikatoryň reňkiniň üýtgemegini gözüň bilen hem görüp bolýar. Bir maddany başga bir aktiw madda bilen garyşdyranymyzda endo ýa-da ekzotermik hadysalaryň ýüze çykmaklygy, okislenenlerinde ýanmak netijesinde gazlaryň suwuklyklaryň, ýa-da çökündileriň emele gelşi ýaly himiki reaksiýalaryň kömegi bilen biz maddalaryň düzümi hakyndaky belli birnäçe maglumatlary alyarys. Maddalary bir-birine täsirleşdirip-titirläp hem köp maglumatlary alyp bolýar. Şu we şular ýaly himiki reaksiýalaryň kömegi bilen maddalaryň hili, mukdary we käbir derejede düzümi hakyndaky maglumatlary alyp bilýäris. Bu usullara bolsa himiki usullar diýilýär.

### **Fiziki-himiki usullar.**

Bu usullara elektrohimiki, optiki spektroskopiýa, lüminisensiýa, kinetik, termometrik usullar degişli. Bularda analitik signallary daşky walent elektronlaryň we maddanyň tebigaty bilen funksional baglanyşygy we konsentrasiónyň

täsiri bilen alýarlar. Mysal üçin, okislenme-gaýtarma potensialy maddanyň konsentrasıyasy Hernstiň deňlemesi bilen reaksiýanyň tizligi, elektromagnit şöhlelenmesiniň siňdirilşiniň mukdary Buger – Lambert – Beriň kanuny bilen kesgitlenilýär. Elektrik, ýylylyk, elektromagnit we beýleki energiýalaryň täsiri netijesinde signallar ýüze çykýar,olar köp halatlarda gerekli signaly almak üçin barlanýan komponendi bir himiki formadan gerekli bolan beýleki formalara geçirýärler. Mysal üçin fotometrik we lüminessent barlaglarda barlanylmaly komponendi ilki köp siňdirýän ýada köp kwant çyzykly ýagdaýlara geçirýärler.

Fiziki-himiki usullarda esasan barlanýan madda suwuk ýagdaýda daşyndan degişli energiýalary täsir etdirip alýarlar. Gaty we gaz agregat ýagdaýyndaky himiki maddalaryň hem hilini we mukdaryny , käbir derejede bolsa gurluşlary hakyndaky maglumatlary tradision ýagdaýlarda hem alýarlar. Bu usullaryň beren netijelerni bolsa, has takyk, çalt, effektiv, ýokary informatiw, ekologiki arassa bolan fiziki usullarynda başlangyç informasiýalar hasabynda alynyp peýdalanýarlar.

### **Fiziki usullar.**

Bu usullara radiospektroskopiýa , optiki spektroskopiýa, rentgen  $\gamma$  – spektroskopiýa ýaly güýçli ionlaşdyryş, polýarlaýjy, dipol momentleri, elektrik, magnit we grawitasion meýdanlaryň täsiri bilen ýüze çykarylýan usullar girýärler.

Olaryň içinde özleriniň informatiwligi, takyklygy, çaltlygy, ekologiki arassalygy bilen tapawutlanýarlaryna, YMR, EPR, Rentgen,  $\gamma$  – Mass – spektroskopiýa ýaly güýçli usullar bilen bir hatarda Kerrin effekti Faradeýiň effekti, dipol momendi, polýarlaşdyrma, ýaly usullar giňden peýdalanýarlar.

Grawiometriýa we titrmetriýa usullaryna käte tradision usullar hem diýilýär, emma fiziki usullara instrumental usullar hem diýilýär. Bu bölünmekligiň esasynda gözegçiligiň we ölçemekligiň düzgünleri girýär.

Fiziki usullary kämil özleşdirip, olarda ylmy-barlag we önümçilik işlerini ýerine ýetirmek üçin her bir hünärmen deňişli hünär taýýarlyklaryny almak üçin ilki, olaryň, teoriýasyny çuňňur öwrenmekligi zerur. Soňra bolsa ulanyljak fiziki usulyň işleýşini we onda barlanylmaly maddanyň düzümi we gurluş barlaglaryny geçirmek üçin maddany deňişli fiziki barlaglara taýýarlamany başarmaly. Bu işleri ýerine ýetirenden soňra bolsa alnan signallary, spektrleri takyk hasaplamany öwrenmeli. Bu işleri ýerine ýetirmek üçin çynlakaý çemeleşmek zerur.

## **I. Spektroskopiýa usullary.**

### **I.1. Spektral usullaryň umumy häsiýetlendirlişi.**

Häzirki zaman ylmy - barlag we önümçilik işlerinde spektroskopiýa usullary hil we gurluş barlaglaryny geçirmekde giň ulanylýarlar. Her bir täze himiki madda ýada birleşme ilki bilen spektroskopiýa usullarynyň deňişli usullary bilen barlanylýarlar we olaryň düzümi hakyndaky informasiýany alyp,soňa görä maddalaryň häsiýetlerine baha berilýär. Umuman spektral usullar bir näçe topara bölünýärler. Olaryň esasy topary maddalara elektromagnit meýdanyny täsir etmek bilen bagly. Ol usullara radiospektroskopiýa, optiki spektroskopiýa, rentgen we  $\gamma$  – spektroskopiýa mass, atom we beýlekiler deňişli. Maddalaryň molekulalaryny atamlara, molekulanyň böleklerine bölüp deňişli položitel zaryady fragmentleriň massalarynyň hem-de zaryadlarynyň ululyklaryna esaslanyp alynýan spektral usullar we beýlekiler girýärler.

Agzalan usullarynyň fiziki işleýiş we ulanylyş usullaryna düşünmek üçin atamlaryň kwant sanlary

şöhlenmäniň tebigaty, magnit momenti, kwant mehanikanyň esasy düzgünleri we olaryň elektrik hem-de magnit meýdanlaryndaky hereket düzgünleriniň düşünjelerini ýeterlik derejede özleşdirmek gerek.

Atomlaryň we onuň düzümindäki bölekleriň degişli energiýalary bolup, olara daşyndan täsir edilýär. Bölekleriniň esasan dört kwant sanlary hakynda düşünje bar. Bu kwant sanlaryň sanynyň üýtgeşigiräk bolmagy hem mümkin. Ol kwant sanlary – 1-njisini baş, 2-njisini orbital, we 3-njisini magnit 4-njisini spin kwant sanlary diýip atlandyryrlar.

Agzalan böleklerden, ýagny atamlardan, proton, elektron, pozitron we beýlekilerden elektrony saýlap alyp onuň kwant sanlaryna seredip görüň. Elektron atom ýadrosynyň daşynda ýerleşip K, L, M, N, O, P, we ş.m. orbitallarda özüniň energiýasyna görä, ýagny energiýasy köp bolsa daşky, az bolsa içki energetik ýagdaýlarda aýlanýarlar, bu ululyklara baş kwant sany diýilýär ( $K = 1 = n_1$ ,  $L = 2 = n_2$ ,  $M = 3 = n_3$ ,  $N = 3 = n_3$  we ş.m.) her bir elektron dürli energetik ýagdaýlarda energiýany siňdirip ýada şöhlelendirip bilýärler. Bu energiýa  $E = h \nu$  bilen aňladylýar, bu ýerde  $h$  = Plankyň hemişeligi, ol  $6, 25 \cdot 10^{27}$  erg/s. Bu ululyk energiýanyň wagta köpeltmek hasylyna deň,  $\nu$  – ýygylýk,  $E$  – energiýa,  $h$  – hereket mukdarynyň energiýasyny  $L = m \nu \cdot r$  aňladylýar. Bu ýerde  $L$ - hereket mukdarynyň momenti,  $m$ -massa,  $\nu$ -tizlik,  $r$ -radius umuman  $n=0,1,2,...\infty$

Öz gezeginde orbitadaky elektronyň bäs kwant sandan başgada orbitanyň dürli ýerlerindäki edýän hereketlerine görä özbaşdak orbital kwant sany hem bar, olar  $0h$ ,  $1h$ ,  $2h$ ,  $3h$  ýagny degişlilikde  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  . . ýagdaýlar. Diýmek atomdaky elektronlaryň köpsany orbital kwant sanlary bolup biler, ony  $n_e$  bilen belgiläliň,  $n_e = n - 1$

Egerde dürli orbital kwant sanly elektronlary magnit meýdanynda ýerleşdirsek, we baş kwant sany  $n = 3$  bolsa onda  $-2, -1, 0, 1, 2$  energetik ýagdaýlary ýüze çykýar. Ony  $n_m = 2(2n_e + 1)$  formula bilen hasaplaýarlar.

Özleriniň spinlerine görä elektronlar iki topara bölünýärler, ol  $n_s = \pm 1$  bilen belenenilýär.

Elektromagnit tolkunlarynyň skalasynda radioýygylyklar, mikrotolkunlar, optiki, rentgen we gamma şöhleleri bolup, ol tolkunlar her bir maddanyň düzümindäki molekulalar, atomlar we beýleki bölejikler bilen täsirleşip dürli şöhlenenme we siňdirmе signallaryny almaga mümkinçilik berýär. Tolkun teoriýasynyň düzgünlerine görä olar elektrik we magnit meýdanlarynyň güýjemeleridirler, hem-de biri-birlerni yzygider döredip bilýärler. Bu bolsa elektromagnit meýdanynyň tolkunlaryny

ýüze çykarýar. Elektromagnit tolkunlarynyň  $\vec{E}$  we  $\vec{B}$  komponentleriniň her haýsy dekart sistemasyndaky oklaryň

ikisinde, üçünjisinde bolsa wagt  $t$  ýerleşen.  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$ , bir-birine perpendikulýar bolup dürli ugurlara ýaýraýarlar. Bu yrgyldylaryň ýygylyklaryna görä energiýalary  $E = h \nu$  bolup, ýygylygy näçe uly boldugyça maddanyň düzümindäki degişli bölejiklere dürli täsir edýärler. Netijede tolkunlaryň hususy ýygylyklaryna baglylykda, ýygylyklary gabat gelen ýagdaýlarynda siňdirmе ýada şöhlenenme signallary bolýar.

Mysal üçin wodorod atomyny alyp görsek onuň göýberýän ýada şöhlelendirýän spektrleri elektromagnit skalasynyň degişli diapozonlarynda bolup geçýär. Infragyzyl diapozonda Pfundnyň, Breketiň we Paşenin, görünýän oblatda Bolsmanyň, ultramelewşe diapazonda bolsa Laýmanyň seriýalary alynýar. Bu signallar tutuşlyşlaýyn, zolaklaýyn we çyzykly spektlerden durýarlar.



Her bir bölejigiň deňişli momenti bolup ol hem magnidiň zaryadynyň aralygyna köpelmegine deň.  $M = m \cdot r$  we göni magnitde günorta polýusdan demirgazyk polýusa ugrukdyrylan. Bu ýerde  $M$  – magnit momenti,  $m$  – magnit zaryady,  $r$  – aralyk. Mehniki momentde  $L = m \cdot v \cdot r = 0,5 \hbar$ , bu ýerde  $L$  – mehaniki moment,  $m$  – massa,  $v$  – tizlik,  $r$  – aralyk,  $\hbar = 0,5 \hbar$ .

Kwant mehanikanyň esasy prinsiplerine görä her bölejikler deňişli energetik ýagdaýlarda, ýa-da ol ýagdaýlaryň hemmesinde şol bir wagtda bolup bilýärler diýen düşünje bar. Beýle diýdigimiz aýratynlygynda seredilýän her bir elektron ýada proton ýa-da neýtron we ş.m. şol bir wagtyň özünde haýsy bolsada deňişli bir energetiki ýagdaýda bolup bilýärler, ýada şol bir wagtyň özünde ähli energeti ýagdaýlarda bolýarlar diýen düşüňjeleri, ýagny prinsipleri öňe sürdügimizdir.

Elektronyň (protonyň, neýtronyň we ş.m.) ýagdaýlary kwant mehanikasynda olaryň otnositel tizlikleriniň ulylyklaryna görä  $\psi$  tolkun funksiýasy bilen häsiýetlendirilýärler. Kwant mehanikasynyň esasy meselesi bolsa ol  $\psi$  – funsiýany kesgitlemek. Egerde bölejigiň tizligi ýagtylygyň tizliginden az bolsa, onda ol  $\psi$  – funsiýanyň deňlemesini Şrýedengeriň deňlemesi bilen, egerde ýagtylygyň tizligi bilen deňeşdireli bolsa ol  $\psi$  – funksiýa kwant mehanikasyny esaslandyryjy Diragyň deňlemesi bilen çözüär.

Bu deňlemelerde bölejigiň her bir energetik ýagdaýy deňişlilikde  $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$  we ş.m., kähalatlarda olar tükeniksizlige çenli ymtylýarlar. Ol ýagdaýlar hem diskretidirler. Mysal üçin, egerde elektron azat bolsa, onda onuň islendik üznüksiz hususy ýagdaýlary bolup bilýär we barlaglarda üznüksiz spektrleri berýärler.

Bölejikleriň hakyky ýagdaýlary olaryň hususy ýagdaýlarynyň  $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$  we ş.m., funsiýalary bilen kesgitleýärler,

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + a_3\psi_3 + \dots \quad (1)$$

bu ýerde,  $a_1, a_2, a_3, \dots$  degişli bölejigi tapmaklygyň ähtimallygy. Bu formula bölejigiň superpozisiýa ýagdaýyny ýazýar.

Elektronyň klassik analogyndaky düşündirişinden tapawutlykda kwant mehaniki düşündirişinde olar we beýle bölejiler dürli energetiki ýagdaýlarda bölünen we çyrşalan ýagdaýlarda bolýar diýen düşünje bar. Elektron deň çyrşalman, onuň käbir ýagdaýlarda tapylma ähtimallygy köp, kä birinde bolsa az. Emma elektron bölekler bölünen bolmagy hem mümkin.

1927-nji ýylda nemes alymy W. Geý-Lenberdiň düşüňjesi kwant mehanikasynda giňişleýin ornaşan, onuň prinsipi kesgitsizlik prinsipi has hem adaty däl ýagdaýly. Bu prinsipde elektrony ýa-da islendik başga bölejigiň ýerleşiş ýagdaýyny ölçänimizde, olaryň impulsy (kinetik energiýasy) barada, olaryň ýerleşiş haynda hiç zat aýdyp bilemizok. Olar şol bir wagtyň özünde giňişlikde islendik ýerinde deň ähtimallyk bilen gabat gelýärler. Mukrobölejikleriň şeýle häsiýetlerini häziri wagtda göze görkezip düşündirenoklar. Bu hadysalar tebigatyň has çuňňur kwant häsiýetlerinden hem kiçi häsiýetlerine degişli bolanlygy sebäpli entek ylym olary düşündirenok. Bu bolsa tebigatyň syrlarynyň entek has çuňňurdygyny aňladýar. Häzirki wagtda belli bolan tebigy kanunlaryň kömegi bilen hem biz örän köp tejribeleri geçirip köp maglumatlary alyp bilýäris. Emma olaryň öwrenilmedik ýagdaýlary köp.

## **I.2. Radiospektroskopiya usullary.**

Elektromagnit tolkunlaryny maddalara täsir etdirenimizde, olar maddalaryň molekulalary, atomlary, eletronlary, protonlary we beýlekileri bilen täsirleşip degişli dürli sındirme hem-de şöhlenme signallaryny berýärler. Bilşimiz ýaly eletromagnit meýdanyň dürli tolkun uzynlyklary (ýygyllyklary) bar. Onda her bir tolkun (ýygyllygyň) degişli energiýalary bar. Her bir ýygyllykly elektromagnit tolkun maddalara täsir edende, olaryň düzümindäki bölekler we, bölekler bilen täsirleşýärler we degişli signallary berýärler, bular bolsa maddanyň düzümi, hili, mukdary, gurluşy, dinamikasy we ş.m. hakynda köp maglumatlary berýärler.

Elektromagnit şkalasynyň radiotolkunlaryny maddalara täsir etdirip, olaryň düzümi we gurluşy hakynda häzirki zaman düşünjesindäki ýokary maglumatlary alyp bolýar. Radiotolkunlarynyň ýokary ýygyllyklaryny magnit meýdanynda ýerleşen madda täsir etdirip atomyň ýadrosyndaky protonlaryndan ýadro magnit rezonansy (ÝMR) signallary aýarlar. Radiotolkunlaryň aşa ýokary ýygyllyklaryny magnit meýdanynda ýerleşen maddalaryň atomlarynyň eletronlaryna üýtgeşik täsir edýänligi sebäpli eletron paramagnit rezonansy (EPR) diýen usuly peýdalanyň gymmat bahaly maglumatlary aýarlar.

Bu usullar halk hojalygynyň dürli ugurlarynda giňleşýin peýdalanylyp, uly netijeli, gymmat bahaly maglumatlary almaga mümünçili berýärler. Olaryň ulanylmagy bilen çözmese kyn bolan hil, mukdar we gurluş hakyndaky maglumatlary ýeňil çözüp bolýar.

### **I.2.1. ÝMR-iň umumy teoriýasy.**

1946-ny ýylda ýadro magnit rezonansy (YMR) diýen spektral usul oýlanyp tapyldy. Radiospektroskopiýa usullarynyň kömegi bilen ilkinji bolup Amerikan alymlary ABŞ-nyň Standford uniwersitetiň alymy Bloh we Garward uniwersitetiniň alymy Pursell tarapyndan deňişlikde suwuň we parafiniň protonlarynyň ýadromagnit rezonansynyň siňdirme signallarynyň üsti bilen, olaryň hilini we mukdaryny kesgitlenilen. Ol alymlar bu ýerine ýetiren ylmy açyşlary üçin halkara Nobel baýragyna mynasyp bolypdyrlar.

ÝMR-ny usullarynyň spektleriniň kömegi bilen himiki maddalaryň hilini, mukdaryny we gurluşyny kesgitlemekde oňnat çalt ýerine ýetirip bolýar we olar köp informasiýalar berýänligi bilen, hem-de çaltlygy we ekologiki arassalygy bilen gowy tapawutlanýarlar. Şu sebäplere görä YMR usullar fiziada, himiýada, medisina we halk hojalygynyň beýle pudaklarynda giňden peýdalanylýarlar.

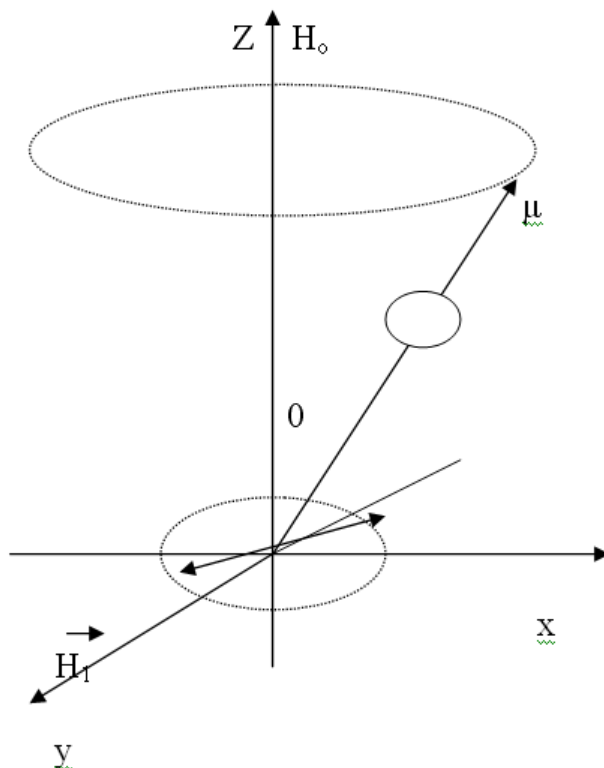
Bu usullaryň umumy teoriýasy klassiki we kwant – mehanikanyň düzgünleri bilen düşündirilip bilinýärler. Olaryň birinjisi bilen stasionar däl, ikinjisi bilen bolsa stasionar hadysalary beýan edýärler. Klassiki fizikanyň kanunlaryndan belli bolşy ýaly aýlanma momenti  $L = P\omega_0$  bu ýerde

$\omega_0 = \gamma H_0$  onda aýlanmanyň esasynda ýazylan Larmoryň prosessiýasyna deňişli bolan

$$\mathcal{G}_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (2)$$

alynýar. Formuladan görnüşi boýunça, her bir böleji öz okunyň daşynda aýlanandaky ýygylgyny aňladýar we Larmor prosessiýasynyň ýygylgy diýip at berilýär. Ony

wektor düşüňjesinde aşakdaky ýaly çyzgyda görkezip bolýar.



1-nji surat. Larmar prosessiýasynyň klassik şekiliniň wektor görnüşi.  $\vec{H}_0$  - hemişelik magnit meýdanynyň güýjenmesi,  $\vec{H}_1$  - ossilirleýji elektromagnit meýdanynyň magnit meýdanynyň güýjenmesiniň ulylygy,  $\mu$  – magnit dipolynyň momendi,  $\theta$  – magnit momendiň dipolynyň gyşarma burçy.

Çyzgydan görnüşi ýaly barlanýan madda magnit meýdanynda ýerleşdirilip, oňa daşyndan deňişli

elektromagnit meýdanyny täsir etdirsek, onda maddanyň düzümindäki protonlar, elektronlar ýada beýlekiler ossillirleýji ýygylgyň ýygylgy bilen gabat gelse, onda ol bölejik özüniň energetiki ýagdaýyna degişli kwanty siňdirmek bilen öz ornuny atomyň merkezinden daşlaşdyrýar. Bu hadysa bolsa bize maddalardan, olaryň düzümi we gurluşy hakyndaky wajyp bolsa biz halk hojalygynda ulanylýan önümleriň ýa-da çig mallaryň düzümi we gurluşy baradaky gerekli maglumatlary aýarys.

YMR-ň kwant mehaniki ýazylşy boýunça aşakdakylary aýdyp bolar. Egerde  $\mu$  magnit momentli ýadro magnit meýdanynda ýerleşdiren bolsa, onda bu sistemanyň gamiltoniany

$$I\ell = - \vec{\mu} \vec{H} \quad (3)$$

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \text{ bolanlygy sebäpli}$$

$$I\ell = - \gamma \hbar \vec{I} \vec{H} \quad (4)$$

Bu ýerde  $m = (I, I+1, \dots - I)$  bolandygy sebäpli  $I$  operatoryň hususy bahalary  $m$  deň bolandygy sebäpli, gamiltonian  $I\ell$  - iň hususy bahalary, ýagny sistemanyň energiýa derejeleri

$$E = - \gamma \hbar m \vec{H} \quad (5)$$

deň, bu ýerde  $m$  - energetik dereje.

Sistemadaky diskret energetik ýagdaýlaryň arasynda geçişler bolar ýaly daşyndan ossillirleýji elektromagnit meýdanynyň täsirini ugrukdyrjy magnit meýdany amala aşyrmaly. Bu täsirleşme döwründe daşyndan täsir edýän  $H_0$  magnit,  $H_1$ -ossillirleýji elektromagnit tolkunlaryň magnit meýdany we spiniň öz hereket ugry bir birine perpendikulýar bolmaly, diňe şu düzgün ýerrine ýetirilende bölejikleriň hususy ýygylgy bilen gabat gelende, bölejikler (proton, elektron, ...) pes energetik ýagdaýdan ýokarky energetik ýagdaýa geçip bilerler. Bu geçiş döwründäki energiýanyň üýtgemesini

$$\Delta E = \gamma \hbar H \quad (6)$$

ýazyp bileris. Onda ossillerji magnit meýdanynyň ýygylgyny

$$\mathcal{G} = \Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} \quad (7)$$

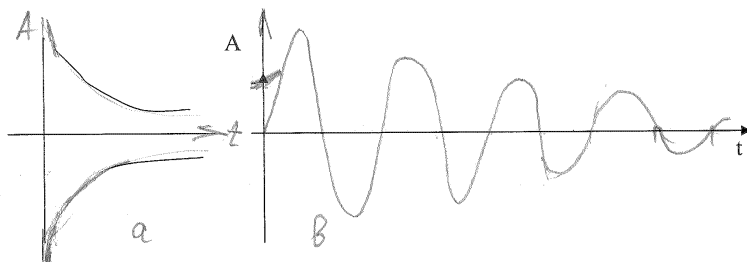
bilen ýazyp bolar. Bu ýerde  $\hbar = 2\pi \hbar$ .

7-nji deňleme rezonansyň şertini anagatlandyrýar.

ÝMR –yň rezonans şertleriniň biri hem spin ýagdaýlarynyň oturymlylygyna bagly. Yagny iň ýokarky energetik ýagdaýdaky bölejikleriň sany aşakday energetik ýagdaýyndakydan ujypsyz hem bolsa, az bolmaly. Sebäbi aşaky ýagdaýdan bölejiler oýandyrylandan soňra ýokarky ýagdaýa geçip iki energetik ýagdaýdaky bölejikleriň sanlary deňleşýse, onda doýgun ýagdaý emele geler we rezonans hadysasy ýiter. Emma köplenç ýagdaýlarda, haçanda doýggun ýagdaý döretmezden işlenende, näçe sany bölejik (elektron, ýada proton, we beýlekiler) ýokary galsa, şonçasy

hem aşak düşýär, bu bolsa doýgunlyk hadysasyndan goraýar.

ÝMR usullaryň YMR –  $C^{13}$  görnüşli spektroskopiýa we käbir beýleki usullarynda Furýe özgertme usuly peýdalanylýar. Bu usulda Lorensiň çyzygynyň ýygylýk boýunça ýaýradylýp görkezilmegi ýagny  $90^\circ$  – ly impuls täsir etdirilenden soňky alynan sönýän yrgyldyny ýazyp bileris.

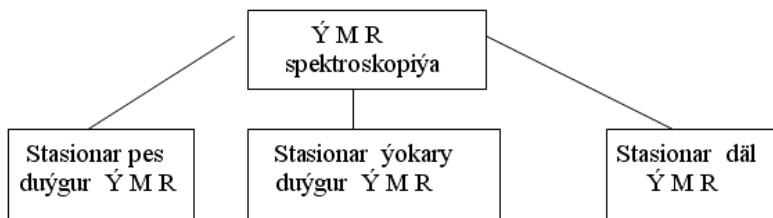


2-nji surat a . Lorens formaly signal. b. Eksponenta boýunça peselýän signal

bu ýerde  $A$  – yrgyldynyň amplitudasy,  $t$  – wagty, 2 a - surat Lorens formaly signal, 2 b bolsa eksponenta boýunça peselýän degişli ýygylýkly signal. 2b-den 2a geçmeklige bolsa Furýeniň özgerdilmesi diýip at berýärler. Onda, egerde barlanýan maddanyň dümindäki bir dürli signal berýän bölejikler bar bolsa, onda bir siňdirme (şöhledenme), ýagny bir lorens formaly signaly alynýar, egerde birnäçe, bolsa onda birnäçe Lorens formaly signallar degişli ýygylýklarda alynýar. Bu signallar bolsa molekulanyň düzümi, gurluşy we beýleki parametrleri hakynda informasiýany berýärler.

Umuman ÝMR spektroskopiýa usullary aşakdaky esasy usullara bölünýärler (3-nji surat).





3 –nji surat. Ý M R spektroskopiýanyň bölünişi.

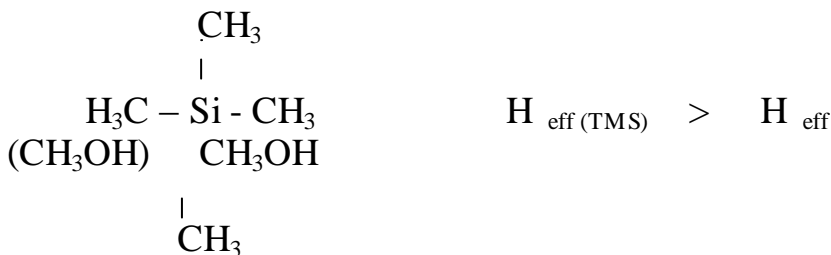
Her bir usullar hem öz gezeginde birnäçe topara bölünýärler. Sebäbi ýadro magnit rezonansy D.Y.Mendeleyewiň elementleriniň sistemasynda belli bolan 110-dan gowurak elementleriň atomlaryň protonlarynyň, ýagny atomlaryň protonlaryň massa sany jübüt däl, neýtronlaryň hem massa sany jübüt dälleri berýärler. Egerde protonlaryň ýada neýtronlaryň sany jübüt däl bolsa, onda YMR signallary alyp bolýar. Emma uglerodyň, kislorodyň protonlaryň sany jübüt, neýtronlaryň sany hem jübüt bolsa onda olaryň bu izotoplary  $C^{12}$  we  $O^{16}$  – YMR signallary bermeýär, ýöne weli 6 protony 7 neýtrony bolan  $C^{13}$  uglerod, 8 protony 9 neýtrony bolan  $O^{17}$  kislorod signallary berýärler.

### **I.2.2.Elektron gabow we himiki süýşme.**

ÝMR signallaryny berip bolýan ähli himiki elementleriň atomlaryň ýadrolarynyň daşyndaky elektronlaryň emele getirýän buludy,ýagny elektronlaryň gabawy her bir atomdaky elektronlaryň sanyna bagly. Bu elektron bulutjygynyň döredýän magnit meýdanynyň H gabow ugry, daşyndan täsir edýän hemişelik magnit meýdanynyň  $H_0$  ugryna garşylyklaýyn ýerleşýär. Mysal üçin, proton magnit rezonansyna seredip göreliň. Bu usulda himiki maddanyň düzümindäki wodorod elementleriniň

atomlarynyň  $H^1$ ,  $H^2$ ,  $H^3$  izotoplarynyň içindäki  $H^1$  – izotopyndaky protonlaryndan alynýan YMR signallaryna täsir edilýän elektron gabawyna we olaryň himiki süýşmesine seredilýär. Haçanda barlanýan maddany  $H_o$  magnit meýdanynda ýerleşdireninizde lokal magnit meýdany -  $H_{lok}$  ugry boýunça daşky magnit meýdana garşylykly ýerleşen bolýar.  $H_{lok}$  gabawyň ulylygyna görä üýtgeýär, ýagny molekuladaky funksional toparlaryň elektron gabowlaryna görä üýtgeýär.

Tetrametilsilan (TMS)-ň metil spirti



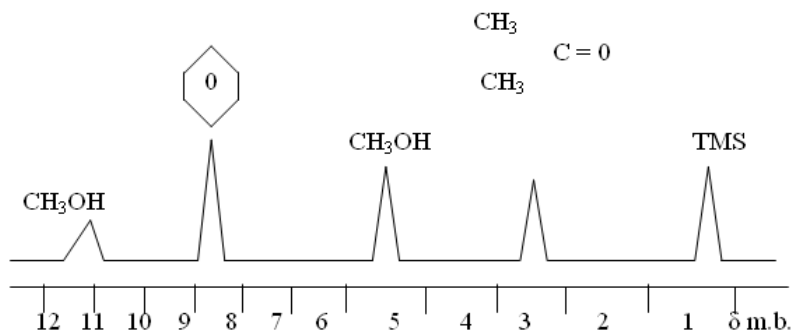
Bu ýerde  $H_{\text{eff (TMS)}} = H_o - H_{lok \text{ (TMS)}} > H_{\text{eff (CH}_3\text{OH)}} = H_o - H_{lok \text{ (CH}_3\text{OH)}}$  ýagny TMS-ň effektiv magnit meýdany  $\text{CH}_3\text{OH}$ -yň effektiv magnit meýdanyndan uly. Bar bolan bu tapawutlyga bolsa elektron gabow täsir edýär. Diýmek

$$g = \frac{\gamma \cdot H_o}{2\pi} = \frac{\gamma(H_o - H_{lok})}{2\pi} = \frac{\gamma H_{\text{eff}}}{2\pi}$$

bu ýerde  $g$  - çyzykly ýygylýk,  $\gamma$  - giromagnit gatnaşygy,  $H_{lok}$  – magnit meýdany YMR-ň şertini ýerine ýetirmek üçin gerek bolan effektiv magnit meýdany.

Netijede haýsy funksional toparyň  $H_{\text{eff}}$  magnit meýdany köp bolsa onuň berýän sındirme signaly hem spektriň sag tarapynda ýerleşýär. TMS –ň, metil spirdiniň,

benzolyň, asetonyň YMR –signallarynyň özara otnositel ýerleşişine seredip göreliň (4-nji surat)



#### 4-nji surat. Käbir maddalaryň PMR signallarynyň otnositel ýerleşiş.

PMR spektrlerini almak üçin ilki barlanýan maddany magnit meýdanynda ýerleşdirip, oňa daşyndan ossilirleýji radiotolkuny täsir etdirýärler we ýygylgy hemişelik galdyryp magnit meýdanyny ýuwaşjadan üýtgedip ugraýarlar, ýada magnit meýdanyny hemişelik galdyryp, ýygylgy ýuwaşjadan üýtgedýärler,. Yzgyny sagdan çepe ýa-da çepden saga tarap üýtgedip alynan usullary ulanýarlar. Egerde biz çepden saga tarp ýazsak onda il metil spirdiniň OH toparynyň H<sup>1</sup> wodorodyň signaly, soňra benzolyňky we ş.m.-ler.

TMS-iň Heff meýdany agzalan maddalaryň signallarynda sag tarapda, ýagny 0 m.b. ýüze çykýar. Haçanda ýygylgy üýtgedip magnit meýdany hemişelik goýsak onda ýazgyny köplenç halatlarda sagdan – çepe ýazýarlar.

Ýüze çykan siňdirme signallarynyň himiki süýşmesini etalon bolan TMS-e, GMDS-e ýa-da beýlekilere

göra hasaplaýarlar. TMS –iň signallarynyň ornaşan ornyny  $\delta = 0$ , m.b bilen belgileýärelär we beýleki signallaryňy onuň ornuna göreä hasaplaýarlar. 4-nji suratdan görnüşi ýaly benzolyň, metil spiridiniň  $\text{CH}_3$  – toparynyň, dimetiletonyň protonlarynyň signallary 10 m.b.az,  $\text{CH}_3\text{OH}$  – toparyňy bolsa 10 m.b – den köp, ýagny 10 m.b.-den çep tarapda ýerleşýär.

PMR-iň signallarynyň himiki süýşmesi temperaturanyň, eredijiniň, maddanyň düzüminiň üýtgemegi netijesinde az-kem üýtgap bilýär.

Etalon maddalar iki dürli ýagdaýda PMR spektrlerinde ulanylýarlar :

1. Haçanda standart madda barlanýan madda bilen himiki täsirleşmese, onda içki etalon görnüşinde;

2. Egerde standart madda barlanýan maddanyň molekulalary bilen täsirleşýän bolsa, onda daşky etalon görnüşinde ulanylýarlar.

Bu ýagdaýlaryň birinjisinde standart maddanyň üstüne damdyrylýar, ikinji ýagdaýda bolsa standart aýratyn inçe ampula salynyp agzy kebsirlenýär we maddaly ampulanyň içine göýberilýär.

Netijede atomlaryň protonlarynyň signallarynyň  $H_{\text{eff}} = H_0 - H_{\text{lok}} = H_0 - \sigma H_0 = H_0 (1 - \sigma)$ .

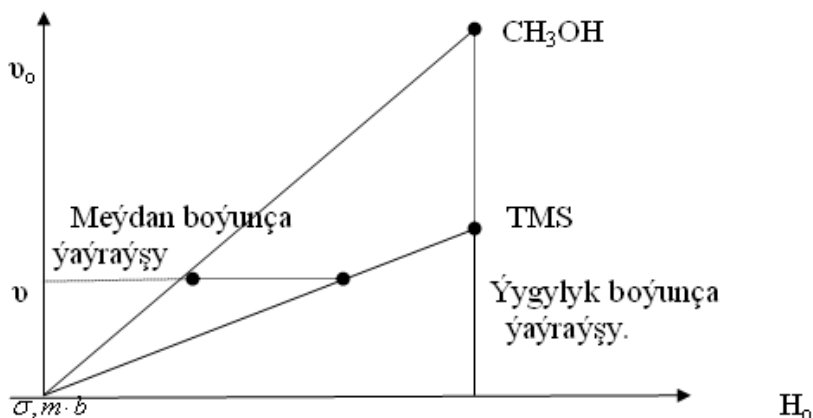
Bu ýerde  $\sigma$  – ekranlaşma koeffisiýenti.

$H_0$  –yň ulalmagy bilen  $H_{\text{lok}}$  magnit meýdany hem artýar, ýagny elektronlar uly magnit meýdanynda çalt aýlanýarlar we köp magnit meýdanynyň güýjenmesini ýadronyň daş töwereginde döredýärler. Bu bolsa

$H_0 - H_{\text{lok}}$  magnit meýdanlarynyň

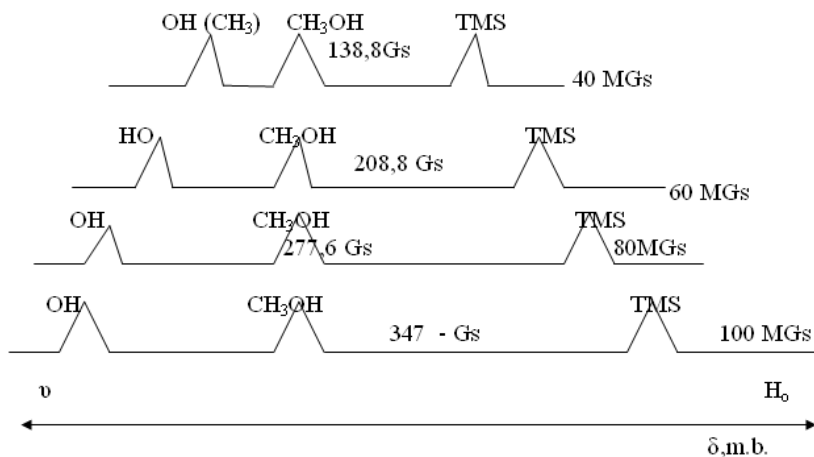
$$\mathcal{G} = \frac{1}{2\pi} \gamma(1 - \gamma)H_0$$

şertini kanagatlandyrýar. Şeýlelikde daşky magnit meýdanynyň üýtgemekligindäki rezonans ýygylgynyň üýtgemeginiň grafigi 5 – nji suratda görizilen :



5-nji surat. Rezonans ýygylýgynyň magnit meýdanyna baglydaky üýtgeме grafigi. ( $\text{CH}_3\text{OH}$  we TMS).

$\text{CH}_3\text{OH}$  we TMS-ň himiki süýşmeleriniň dürli ýygylýklarda ýada magnit meýdanynyň güýjenmelerindäi üýtgemeleri 6-njy suratda görzilen :



6-njy surat. Himiki süýşmäniň  $\nu$  we  $\vec{H}_o$  görä üýtgeýşi.

Himiki süýşmäniň ulylygy ölçegsizdirler, ýagny metil spirdiniň himiki süýşmesi  $\delta = 3,47$  m.b. , diýmek Gs –lerde ölçenilen himiki süýşmäniň, içki ýygylga bolan gatnaşygy:

$$\delta CH_3(OH) = \frac{138,8Gs}{40 \cdot 10^6 Gs} = 3,47 \cdot 10^{-6} = 3,47 m.b.,$$

$$\delta CH_3(OH) = \frac{208,8Gs}{60 \cdot 10^6 Gs} = 3,47 \cdot 10^{-6} = 3,47 m.b.,$$

$$\delta CH_3(OH) = \frac{277,6Gs}{80 \cdot 10^6 Gs} = 3,47 \cdot 10^{-6} = 3,47 m.b.,$$

$$\delta CH_3(OH) = \frac{347,0Gs}{100 \cdot 10^6 Gs} = 3,47 \cdot 10^{-6} = 3,47 m.b.,$$

Umuman

$$\delta_i = \frac{i - \text{signalyn}}{Icki} \frac{TMS - in \text{ signaly bilen aralygy}}{yygylyk} m.b.$$

Metil spirdiniň PMR spekri iki signaldan durýar, olaryň OH toparynyň signaly çep tarapda  $CH_3$  –toparynyň signaly bolsa ortada, TMS-iňki bolsa sag tarapda ýerleşen.

YMR spektroskopiyanyň PMR spektroskopiyasynda degişli himiki süýşmeleriniň şkalasy düzülen we ol şkala spetrleri interpretirlemede giňişleýin peýdalanylýar. Ol şkalada elektrotrisetel atomlary, ikili we üçli baglanşyklary saklaýan toparlaryň signallary spetriň çep tarapynda, wodorod atomlarynyň köplügini saklaýan toparlaryň signallary bolsa sag tarapda siňdirme signallary berýärler. Mysal üçin  $R-CH_3$  –  $\delta=0,9-1,0$ ,  $\delta CH_3-COOH = 2,3$ ,  $\delta R-O-CH_3 = 3,3-3,7$ ;  $\delta_{R-COOH} = 10-13$ ;  $\delta_{R-CH=CH-OH} = 15,0-18,0$  m.b.deň.

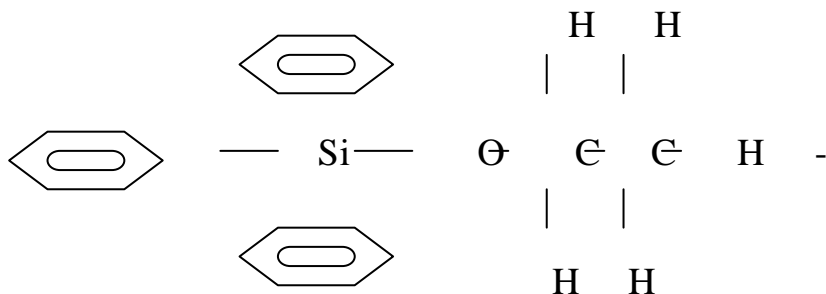
### I. 2.3. Spin – spin arabaglanşygy.

YMR spetlerinde himiki süýüşmeden soňra wajyp parametrleriň birine spin – spin arabaglanşygy diýilýär. Spin – spin arabaglanşygy iki ýada birnäçe ekwiwalent däl atomlaryň protonlarynyň (spinleriniň) özara täsirleşmesi netijesinde bolýanlygy sebäpli, bu arabaglanşyga spin-spin arabaglanşygy diýilýär. [6 – 9]

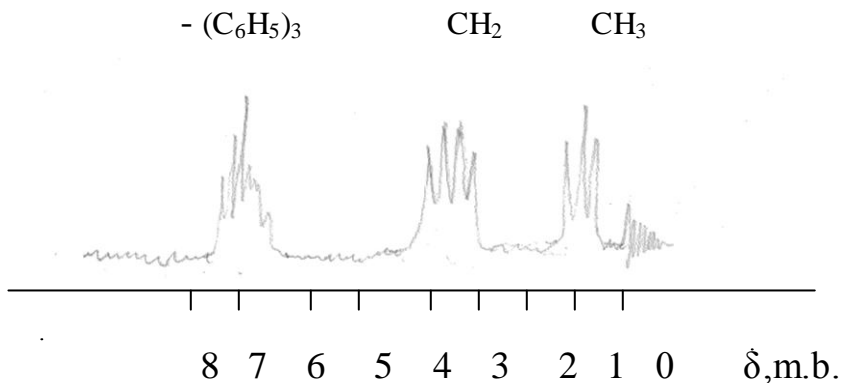
Adaty pes duýgur YMR – spektlerinde işçi ýygylýk 40 MGs-e, magnit meýdanynyň güýjenmesi bolsa

$$\vec{H}_0 \leq 10k \text{ Erstet bolýar. Haçanda } v \geq 40 \text{ MGs } \vec{H} \leq 10k\varepsilon.$$

bolsa onda signallaryň himiki : süýüşmeden başgada spin-spin arabaglanşygy hakyndaky informasiýany hem saklaýarlar. Mysal üçin  $(C_6H_5)_3SiO C_2H_5$  ýagny,



İň ýokary duýgur YMR spektrine seredeliň ( 7-nji surat)

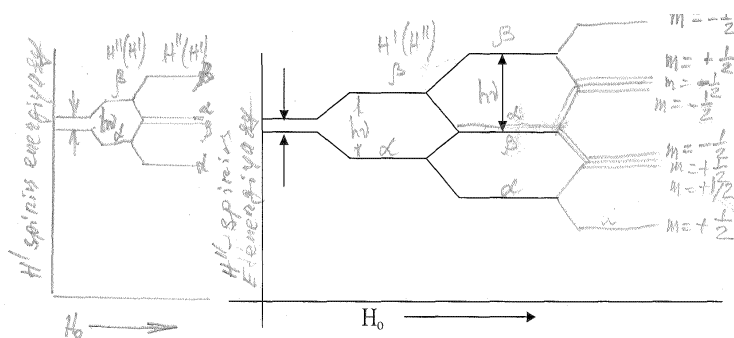


7-nji surat.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{SiO C}_2\text{H}_5$  -iň ýokary duýgur PMR spektri.

Spektriň sag tarapynda TMS-iň signaly 0, δ.m.b. ýüze çykýar. Soňra metil -  $(\text{CH}_3)$  ortada metilen ( $\text{CH}_2$ ) we iň pes magnit meýdanynda  $(\vec{H}_o)$  bensol halkanyň protonlaryň signallary ýüze çykarýarlar. Spektrden görnüş i ýaly signallar  $\delta = 1, \dots, \delta_2 = 3 \dots, \delta_3 = 7 \dots$  m .b bolan himiki süýşmelerde bar. Olaryň düzümindäki spin-spin arabaglanşyklary netijesinde döredýän multipletlikler hem-de



olaryň tutýan meýdanlary we orunlary bize örän gymmat bahaly, molekulanyň gurluşy hakyndaky informasiýalary almaga mümkinçilik berýärler. Spektre üns berip seretsek berlen wodorod atomlary goňşy ekwiwalent wodorod atomlary bilen özara täsirleşip  $(n+1)$  sany multiplet signaly berýärler.  $-\text{CH}_3$  toparyň wodorodlarynyň protonlary  $\text{CH}_2$  toparyň protonlary bilen täsirleşip deňşlilikde  $\text{CH}_2$  -da deňşli multipletligi 4-e deň,  $-\text{CH}_3$  - e bolsa, 3-e deň signal ýüze çykýarlar. Bu hadysa her bir  $\text{H}^1$  -yň protonynyň magnit meýdanynyň goňşy funksional toparyň atomlarynyň protonlaryny spinleri boýunça iki topara bölýär, netijede iki ekwiwalent  $\text{H}^1$  -y saklaýan funksional toparyň  $\text{H}^1$  -niň täsiri bilen goňşy 3  $\text{H}^1$  saklaýan  $-\text{CH}_3$  - toparyň protonlaryny jemi üç sany energetiki derejä bölýär we ol hem spektrdäki signalyň multipletliginiň 3-e deň bolmagyna sebäp bolýar. Öz gezeginde  $-\text{CH}_3$  toparyň protonlary  $\text{CH}_2$  toparyň protonlarynyň  $(n+1 = 4)$  4 topara bölünmegine sebäp bolýar. (8-nji surat)



8-nji surat. Spin-spin arabaglansyklaryň netijesinde döreýän energetii bölünmeklik.

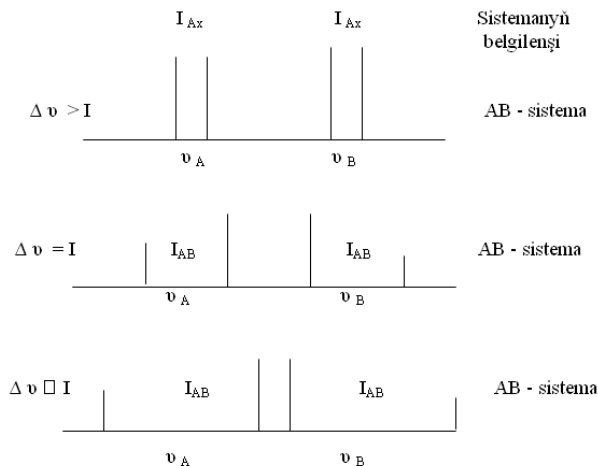
Spektrden görnüşi ýaly (7-nji surat) ýokary duýgur YMR spektrometrleriniň kömegi bilen ekwiwalent däl protonlaryň arasyndaky spin-spin arabaglanşygyna gözegçilik etmek we onuň kömegi bilen himiki maddalaryň gurluşlaryny öwrenip bolýar.

#### 1.2.4. Ýokary duýgur PMR spektlerniň barlagy.

PMR spektlerindäki himiki süýşmäni ( $\nu_i$ ) we spin-spin arabaglanşyklaryň ( $I_{ij}$ ) hemişeliklerini barlamaklyk üçin maddanyň molekulasyndaky spin-spin arabaglanşyklara gatnaşyp bilýän spininiň kwant sany  $J = \pm \frac{1}{2} \hbar$  bolan atomlaryň protonlaryny degişlilikde A,B,C .... X, Y diýip bellemeklik kabul edilen. Egerde ýadrolar bir meňzeş we deň himiki süýşmeleri bolsa, onda olary şol bir harp bilen belgileýärler.

Egerde himiki süýşmäniň ölçegleriniň ululygy iki topar protonlaryňka deňeçer ýada az bolsalar, onda olaryň arabaglanşygyň hemişeliklerini elipbiýdäki goňşy harplar bilen belgilenmek kabul edilen, mysal üçin AB, A<sub>2</sub>B, ABC, A B<sub>2</sub> C, .... ş.m..

Egerde spin-spin arabaglanşygyň konstantasynyň ululygy  $I$  himiki süýşmäniň ululygyna 6 esse uly  $I \geq 6 \nu_i$  bolsa, onda spinleriň arabaglanşygyny bir-birinden elipbiýde uzakda ýerleşen harplar AX, A<sub>2</sub>X, AMX we ş.m. bilen belgileýärler. (9-njy surat)



9-njy surat. Iki spinli sistemanyň spektrleri  $I_{AX}$  ýada  $I_{AB}$  - iki ýadronyň arabaglanşyk hemişeligi  $\Delta \nu = \nu_A - \nu_B$ , ýagny iki ýadronyň protonlaryň himiki süýüşmesi.

Ýokary duýgur YMR spektrlerini iki topara bölýärler. Olaryň birinjisine birinji tertipli, ikinjisine bolsa ýokary tertipli spektrler diýilýär.

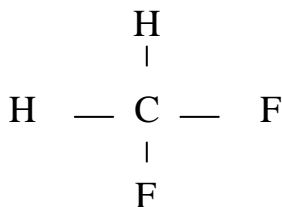
Birinji tertipli spektrler özleriniň düşnükililigi we sadalygy bilen tapawutlanýarlar we

$$\frac{\mathcal{J}_i - \mathcal{J}_j}{I_{ij}} > 6.$$

Haçanda meňzeş elementleriň atomlaryň ekwiwalent protonlary bilen olaryň ekwiwalent däl protonlaryň baglanşygyndan



Bu ýerde  $H'$  (ýa-da  $H''$ ) elementleriniň protonlary öz aralarynda ekwiwalent, emma  $H'$  we  $H''$  we  $H'''$  protonlar bir birleri bilen ewiwalent däl. Olaryň I konstantalary we  $\nu$  – himiki süýüşmeleri bir-birlerinden tapawutlanýarlar. Egerde biz mysal edip dürli elementleriň protonlarynyň özra ekwiwalentligine we konstantalaryna üns bersek, mysal üçin :

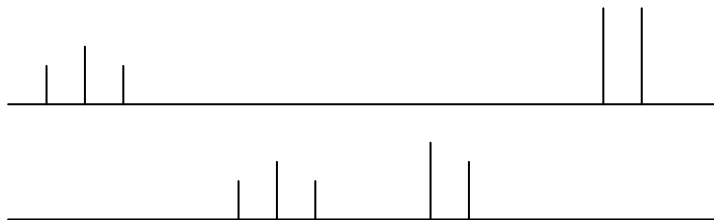


Bu formuladaky wodorod atomynyň protonlary özara himiki ekwiwalent, we ftoýkylar hem özara ekwiwalent. Olaryň giromagnit gatnaşyklarynyň bahalarynyň ululygy sebäpli olar  $\text{H} -$ ,  $\text{H} - \text{F}$ ,  $\text{F} - \text{F}$  özara baglaňyklary emele getirýärler. Olaryň emele getirýän  $\text{H}$  w  $\text{F}^{19}$  himiki süýüşmeleri bir-birinden köp tapawutlanýarlar, şu sebäplere görä olary  $\text{A}_2\text{X}_2$  – sistema görnüşinde belgileýärler.

Birinji derejeli PMR spektrlerinde aýratyn multipler signallar ýüze çykýarlar we olar aşadaky ýaly bolup bilerler:

- |            |                               |
|------------|-------------------------------|
| 1. singlet | 1                             |
| 2. duplet  | 1 : 1                         |
| 3. triplet | 1 : 2 : 1                     |
| 4. kwartet | 1 : 3 : 3 : 1                 |
| 5. kwintet | 1 : 4 : 6 : 4 : 1             |
| 6. sekstet | 1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1       |
| 7. septet  | 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. |

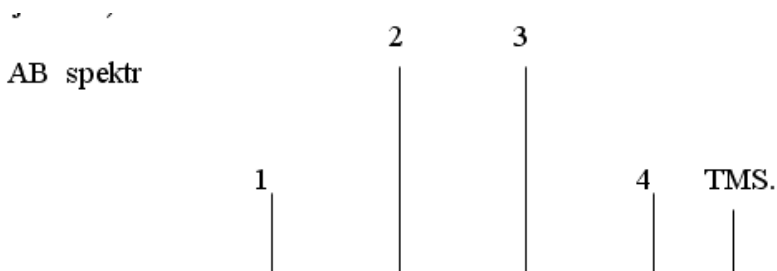
Haçanda  $\nu_{ij} > 6$  li bolsa onda signallartyň intensiwligi aşakdaky ýaly üýtgeýärler.



10-njy surat  $A_2X$  sistemadan  $A_2B$  sistema geçilende dik çyzyklaryň beýikliginiň üýtgeýşi.

Ýokary tertipli spektrler diýip bolsa birinji tertipli spektleriňki ýaly däl barlagyň netijesinde anyklap bolmaýan spektlere aýdyýarlar. Olary AB, ABC,

$A_2B_3$  ABH we ş.m. bilen belgileýärler, olarda  $[\nu_i - \nu_j] \approx I_{ij}$ . Bu spektrlerde signallaryň adaty intensiwleşiginiň üýtgemekligi, goşmaça signallaryň ýüze çykmaklygy we signallaryň aralyklaryň üýtgemekligi bolýarlar. Mysal üçin (11-nji surat)

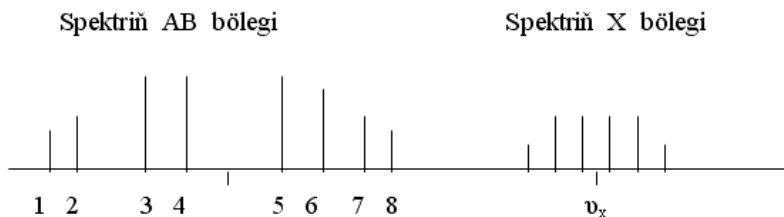


11 –nji surat. AB - spektr.

Bu ýerde  $|I_{AB}| = 1\text{-nji çyzyk} - 2\text{-nji çyzyk} = 3\text{-nji çyzyk} - 4\text{-nji çyzyk}$ .

$$\nu_{AB} = \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B).$$

ABX – spektriň görnüşü. (12-nji surat)

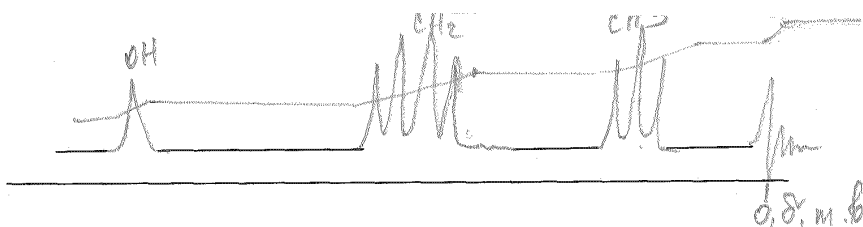


12-nji surat. ABX – spektr.

Spektrden görnüşü ýaly, onuň signallary iki topara bölünen. Çep tarapynda  $\nu_{AB}$  – himiki süýüşmesi bolan AB protonlaryň signallaryň çyzyklary, sagynda bolsa  $\nu_x$  –himiki süýüşmesi bolan X protonlaryň PMR signallary ýerleşen. ABX sistemanyň AB toparynyň signallary çylşyrymly ýerleşen, we şoňa görä hem bu spektr ýokary tertipli PMR spektrlere degişli.

### I.2.5. PMR – de integrirleme.

Barlanýan maddanyň düzümindäki molekulalaryň her bir funksional toparyň YMR signallaryny berýän atomlaryň protonlarynyň köplüginı hasaplamaklykda YMR signallaryny integrirlenmek bilen kesgitlenişı hem giňden ulanylýar. Bu usulda berlen spektirdäki signallaryň meýdanmlarynyň, ýada beýlekilerniň üsti bilen kesgitlenilýän ululyklary aňsatlyk bilen kesgitläp bolýar. (13-nji surat).



13-nji surat. Etil spirtiniň PMR spektri we onuň integraly.

Spektrden görnüşi ýaly onuň differensial spektriniň üstünde integral spektri çekilen, ondaky her bir basgançaklaryň beýikligi bolsa, her bir funksional toparyň düzümindäki H protonlaryň mukdaryny görkezýärler. Integrirlemäniň kömegi bilen barlanýan maddanyň funksional toparlaryň köplüginde kesgitlenilýär. 13-nji suratdan görnüşi ýaly differensial spektriň düzümindäki funksional toparlaryň signallary OH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, TMS-kiler integral spektrde deňşililikde OH : CH<sub>2</sub> ; CH<sub>3</sub> ; TMS = 1 : 2 : 3 : 0,7. Diýmek funksional toparlarda deňşililikde 1 ; 2 ; 3 ; protonlaryň barlygyny integrirlemäniň üsti bilen kesgitläp bolýar.

#### I.2.6. ÝMR – C<sup>13</sup> spektroskopiýa.

Bu usul bilen himiki maddalaryň düzümini we gurluşyny, onuň molekulalaryň düzümindäki C<sup>13</sup> uglerod izotopynyň üsti bilen kesgitläp bolýar. Tebigatdaky maddalaryň düzüminde uglerodyň üç izotopy C<sup>12</sup> ~ 98,9 %, C<sup>13</sup> ~ 1,1 % we C<sup>14</sup> ~ 0,0001% görnüşinde we mukdarynda gabat gelýärler. Uglerodyň C<sup>12</sup> - izotopynda 6 – proton, 6 – neýtron, 6 – elektron we beýlekiler bar. Bularyň sanlary jübt, onda diýmek ol bölejikleriň jübütleşen spinleri bar. Emma C<sup>13</sup> - izotopyň 6 – elektrony, 6 – protony we 7 – neýtrony bolup, ondaky neýtronlaryň spinleri jübütleşmedik.

$C^{12}$  we  $C^{13}$  atomlar magnit meýdanynda ýerleşdirip olara ossillirleýji elektromagnit meýdanyny täsir etdirsek, onda  $C^{12}$  –atomlaryň protonlary YMR signaly berenok,  $C^{13}$  – inki bolsa berýär. Bu hadysanyň özi tebigatyň kanuny we ondan dogry peýdalansak, onda biziň üçin ol bähbitli.

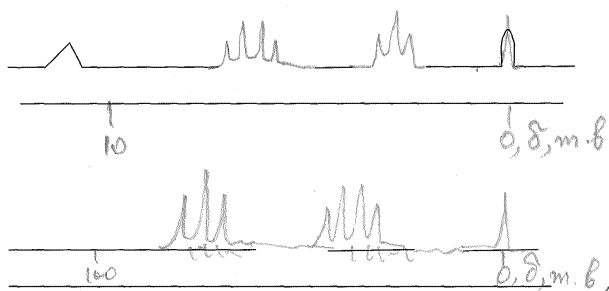
YMR -  $C^{13}$  spektroskopiýanyň kömegi bilen alynýan spektrdäki signallar  $C^{13}$ - uglerodyň giromagnit gatnaşygynyň H - däkä görä 4 esse azlygy,  $C^{13}$  - uglerodlaryň, tebigatda  $C^{12}$  görä tas 99 esse az gabat gelmekligi alynjak YMR  $C^{13}$  spektrindäki signallaryň 6000 esseräk kiçi signal berýänligi bu usul 30 ýyl töweregi YMR  $C^{13}$  spektroskopiýanyň giňişleýin peýdalanmagyna päsgel berip durdy. Furýe özgerdijileriň döremegi bu usulyň çalt ösüp ähli fiziki-himiki usullarynyň arasynda iň bir köp maglumat beriji, çalt,takyk, ekologik arassa usullaryň biri boldy. Bu Furýe usulda adaty ulanylýan ýygylklaryň generatorynda ýygylgy yrgyldyly konturyň ýygylgyny üýtgetmak bilen aýlanmaýan güýçli impulsyň düzüminde bar bolan ýygylklary madda bir bada täsir etdirip, çalt Furýe özgertmäni aýarlar. Häzirki wagtda güýçli kompýuterleriň kömegi bilen siggnallary çalt munderlemegiň kömegi bilen barlanýan maddanyň mukdaryny artdyrmaklyk bilen, Owerhauzeriň kanunynyň esasynda signalyň intensiwligini artdyrmak bilen YMR –  $C^{13}$  – signallary 6000 töweregi artdyryýarlar. Bu mümkinçilik diňe radioteknikanyň, kibernetikanyň we beýleki ylmy-tehniki potensiallaryň artmagy bilen döredi.

ÝMR –  $C^{13}$  spektrlerinde hem PMR-däki ýaly himiki süýüşme, spin-spin arabaglanşygy diýilýän parametrler ulanylýarlar. ÝMR –  $C^{13}$  spektrlerinde himiki süýüşmeler 600 m.b. aralykda bolsa PMR-de ol 20 m.b. deň. Diýmek ÝMR –  $C^{13}$  spekktrinde maglumatlaryň agdyklyk etmegi sebäpli, spin-spin arabaglanşykdan azaltmak üçin alynan maglumatyň bir bölegini emeli basyp ýatyryýarlar we



dine himiki süýüşmäniň berýän maglumatlaryndan peýdalanylýar. ÝMR  $C^{13}$ -de spin-spin arabaglanşygy şol bir wagtyň özünde  $C^{13}$  we  $H^1$  protonlar hakyndaky spin-spin maglumatlary berýär.

Etil spirtiniň PMR we ÝMR –  $C^{13}$  spektrini deňeşdirip göreliň (14-nji surat).



14-nji surat. a. Etil spirdiniň PMR spektri

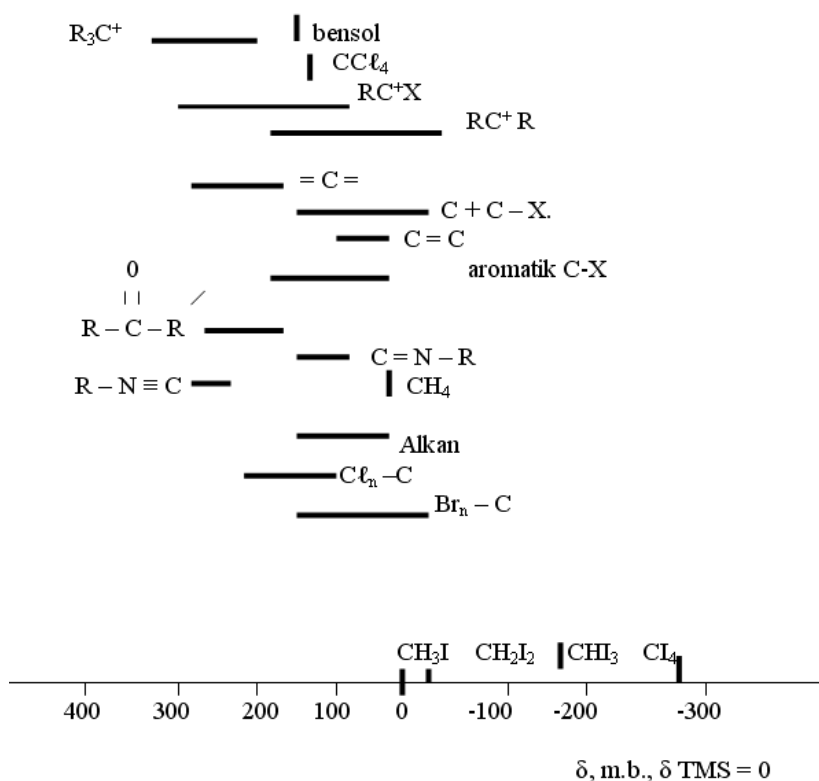
b. Etil spirdiniň YMR –  $C^{13}$  spektri.

Spektlerden görmüşi ýaly etil spirdiniň PMR spektrinde  $CH_3$ ,  $CH_2$  we OH toparlaryň her haýsy degişlilikde 1 ; 4 ; 3 multipletli signallary berýärler. Emma ÝMR –  $C^{13}$  spektrinde bolsa  $CH_2$ ,  $CH_3 = 3 : 4$  multipletli spektri berýärler, b – spektrde OH topar YMR –  $C^{13}$  signal berenok, sebäbi bu toparda uglerod atomy ýok. Iki spektriň bilelikde bir ýazgyda ýazylyp ulanylanda molekulanyň, gurluşy, düzümi, kinetikasy we başgalar hakynda köp informasiýa alynýar. Şeýle spektrler has hem 1900 –njy ýyllardan soň organiki himiýada has giňişleýin ulanylyp başlandy we oňa iki ölçegli ÝMR spektroskopiýa diýilýär.

Gerekli bolan rezonans we beýlekiler hem ulanylýarlar. ÝMR  $C^{13}$  spektroskopiyada köplenç halatlarda diňe himiki süýüşmäniň ululygy ulanylýar, sebäbi himiki süýüşmäniň özi hem bize köplenç ýeterlik informasiýany berýär.

### **I.2.7. ÝMR $C^{13}$ -de himiki süýüşme.**

Bu usul esasan organiki maddalaryň düzümini, gurluşyny öwrenmeklikde örän netijeler berýär. Her bir himiki maddanyň funksional toparlarynyň elektron gabawyna degişli himiki süýüşmesi bar. Geçirilen barlaglaryň netijesinde organiki maddalaryň her bir toparynyň özlerine mahsus himiki süýüşmeleri anyklanan hem-de olaryň shemasy düzülen (15-nji surat).



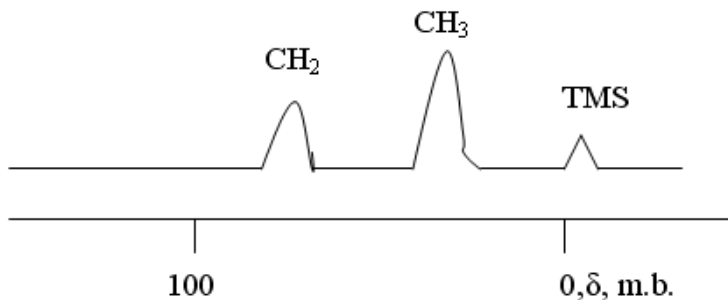
15-nji surat. ÝMR  $C^{13}$  signallaryň umumy himiki süýüşmesi.

15-nji suratdan görnüşi ýaly ÝMR –  $C^{13}$  spektlerindäki bolup biljek ähli signallaryň himiki süýüşmeleri  $\delta = 400$  m.b. töwereginden  $-290$  m.b. töweregine çenlisi TMS-ň signalyna görä ýerleşýärler. Signallaryň galaba köpüsi  $\delta 250 \div -50$  m.b. töwereginde ýerleşýärler. TMS-ň signalyndan ýokary magnit meýdanynda I, Br birleşmelerniň signallary ýerleşýärler. Mysal üçin C  $Y_4$ -ň signaly takmynan  $\delta = 290$  m. b. ýerleşen.

Umuman bu shemanyň kömegi bilen spektr identifisirlenende ol aňsatlyk bilen hasaplanylýar.

Kä halatlarda lantanid süýşürji reagenleri barlanylýan maddanyň üstüne goşyp kompleks emele getirmek bilen her bir kompleksleşme merkezi we onuň ýakynyndaky  $\omega$ ,  $\beta$ ,  $\gamma, \delta$ , ... ýagdaýlardy uglerod atomlaryň himiki süýüşmesiniň üýtgemekligi netijesinde hem gyzykly maglumatlary alyp, olary gerekli ýerlerinde ulanýarlar. Bu bolsa maddanyň düzümi we gurluş barlaglaryny geçirmekde wajyp orun tutýar.

Etil spirdiniň ÝMR- $C^{13}$  spektrindäki spin-spin arabaglanşygy basyp ýatylan ýagdaýyna seredip görelin (16-njy surat)



16-njy surat. Etil spirdiniň spin-spin arabaglanşygy basyp ýatylan ÝMR –  $C^{13}$  spektri.

16-njy suratdaky signallar sada üç sany topara bölünen we olarda multipletlik ýok. Her bir signalyň degişli meýdany takmynan madda hakynda gymmatly informasiýany berýär.

## I.2.8. ÝMR – $C^{13}$ -de spin-spin arabaglanşygy.

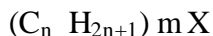
$C^{13}$  uglerodyň ýadrosy üç dürli spin-spin arabaglanşyklaryny ýagny  $C^{13} - C^{13}$ ,  $C^{13} - H^1$  we  $C^{13} - X^n$  protonlaryň arasynda emele getirip bilýärler. Bu baglanşyklaryň arasynda iň güýçlisi  $C^{13} - H^1$  spin-spin arabaglanşygy, bu  $C^{13}$ -iň we  $H^1$  giromagnit gatnaşyklary uly bolandyklary zerarly. Hem daşda ýerleşen hem kiçi giromagnit gatnaşykly baglanşygy bolan  $C^{13} - C^{13}$ ,  $C^{13} - X^n$  ( $X^n$  – giromagnit gatnaşyklary kiçi bolan elementleriň atomlaarynyň protonlary).

Şu wagta çenli  $^{13}C - X$  - baglanşyklaryň spin-spin arabaglanşygynyň hemişeligini öwrenmekligiň netijesinde köp barlaglaryň netijesinde alynan maglumatlara görä düzülen tablisanyň käbirine seredip göreliň. (17-nji surat)

$C - X$  - baglanbaglanşyklaryň hemişeligi barada käbir maglumatlar ( $C_6H_6$ ) $nX$

**1-nji tablisa**

X	n	$^1 J_{CX}$	$^1 J_{CX}$ (orta)	$^3 J_{CX}$ (meta)	$^4 J_{CX}$ (para)
F	1	- 245, 3	+ 21,0	+ 7,7	+ 3,3
P	3	12,4	19,55	6,7	~ 0
P <sup>+</sup>	4	88,4	10,9	12,8	2,9
Hd	2	1186,0	88,0	101,6	17,8
B	4	49,5	-	2,6	
H	1	157,5	+ 1,0	+ 7,4	- 1,1



x	m	n	<sup>1</sup> I <sub>CX</sub>	<sup>2</sup> I <sub>CX</sub>	<sup>3</sup> I <sub>CX</sub>
F	1	6	-166,6	+ 19,9	5,25
P	3	4	- 10,4	+ 11,7	12,5
P <sup>+</sup>	4	4	+ 47,6	- 4,3	15,4
Hg	2	4	+ 656,0	- 26,3	
Zn	4	2	+ 307,4	[+321,5	
H	1	2	+ 125		

1-nji tablisadan görnüşi ýaly <sup>2</sup> I<sub>CX</sub> hemişeliklerde uglerod ýadrosynyň protony bilen X ýadrolaryň protonlarynyň aradaşlygy görkezilen, bu ululyklar – şu tablisadan görnüşi ýaly – 245,3-den 1186 çenli üýtgäp biler. Mysal üçin

$I_{CF(orta)} = + 21,0$ ,  $I_{CHg} = 1186$ . Spin-spin arabaglanşygyň hemişeligi I gerslerde aňkadylýar.

Spin – spin arabaglanşygynyň hemişeligi (SSAH) baglanşyk näçe daş boldygyça şonça hem az bolýar. SP, SP<sup>2</sup>, SP<sup>3</sup> – gibridleşen protonlaryň we elektrootrisatel atomlaryň protonlary bilen amala aşyrylýan baglanşyklary +, 0

, - , alamatlary goýmak bilen amala aşyrylýar. Bu ululyklaryň ulanylmagy bolsa bize çuňňur netijeler almaga ýardam berýärler.

### I. 2.9. Furýe özgertmeli ÝMR - C<sup>13</sup> –de integrirleme.

1960-njy ýyllaryň ahyrlaryna ilkinji ÝMR - C<sup>13</sup> –de Furýe özgerme usuly ulanylyp başlamagy bilen öňki baýlaşdyrmak usuly bilen isleýän ÝMR spektroskopiýa köp kynçylyklardan mahrum bolup, giňişleýin ulanylyp başlady.

Ol öň PMR-den has az peýdalanylan bolsa, 1970-nji ýyllardan soňra has giň ulanylyp, örän köp informasiýa beriji usul hökmünde özüni tanatdy.

Furýe özgertmeli ÝMR -  $C^{13}$  – in işleýiş prinsipinde, PMR spektroskopiyada ulanylyan stasionar usulda, ýüz

dönderilip (PMR ulanylyan stasionar usulda  $\mathcal{G} = \frac{\gamma H_o}{2\pi}$

formuladaky hususy ýygylgy ossilirleýji ýygylk bilen gabat getirmek üçin barlanýan maddany magnit meýdanynda ýerleşdirip, oňa daşyndan täsir edýän ossilirleýji elektromagnit tolkunynyň ýygylgyny 5000 Gs aralygynda üýtgedip aýarlar. Ýagny ýygylklar diapazony 5000 Gs deň bolanlygy sebäpli, 5000 sany aýratyn generatorlaryň berýän ýygylgy ýaly ýygylklar alynýardylar. Bu bolsa münderlemek usulyň kynlaşdyrýar, sebäbi bir gezek goly 5000 Gs interwalyň ýygylklary madda täsir etdirmek üçin azyndan 5 minut wagt gerek. Bu usuldan impuls usulynda peýdalanylmaýar.

ÝMR -  $C^{13}$  spektroskopiyada Furýe özgertmäni amala aşyrmak üçin dört burçly dowamlylygy takmynan 0,1 Gs. bolan impluslary barlanýan madda yzygider gaýtalap täsir etdirýärler. Dört burç ossilirleýji impuls madda täsir edende impulsyň düzümindäki bar bolan ähli 0-dan  $\infty$  – e çenli sinisiodal signallar madda şol bir wagtda täsir edýärler we maddanyň düzümindäki ähli YMR -  $C^{13}$  signal berýän protonlary oýanýarlar hem-de olaryň energiýalaryny ýokarlandyryp siňdirme signallaryny berýärler. Furýe özgertmeli işlenýän YMR -  $C^{13}$  spektroskopiyada usulynda, ol siňdirme signallary komýuteriň kömegi bilen magnit diskine ýazylyar. Bu signallaryň örän az intensiwliginiň barlygy üçin, bu prosessi gerek boldygyça köp mün gezek gaýtalaýarlar. Mysal üçin. polisaharidlerden YMR -  $C^{13}$  speterlerini alanlarynda kä halatlarda 100 000 gezek we ondan hem köp gaýtalap magnit disketinde

münderleýärler. Munça münderlemek üçin 1 gije-gündiz töweregi wagt harç edilýär. Diýmek  $\dot{Y}MR - C^{13}$  spektra metr bir gije-gündiziň dowamynda çylşyrymly polimeriň  $\dot{Y}MR - C^{13}$  spektrini alyp berip bilýär. Ol spektr bolsa düzümini we gur-luşyny anyklamaklyk üçin, beýleki tradision usullar bilen bu işe bir ýyl töweregi wagt sarp edilýän bolsa,  $YMR - C^{13}$  spektri şeýle kyn işi kä halatlarda 7 - günde takyk kesgitlemäge ýardam edýär.

Alynan  $\dot{Y}MR - C^{13}$  spektrindäki signallaryň bir - birine görä umumyköpligini kesgitlemekde integrirleme usuly wajyp orun tutýar.  $\dot{Y}MR - C^{13}$ -däki ulanylýan integrirleme usuly we onuň hasaplanylşy edil PMR spektrlerdäki ýaly usular bilen amala aşyrylýar

### **II.2.10. EPR spektroskopiýa**

Himiki maddalaryň düzümindäki radikallaryň we ionlaryň mukdaryny, hilini we gurluşyny öwrenmekde EPR spektraskopiýa örän uly orun tutýar. EPR – elektron paramagnit rezonansy usuly örän duýgur, çalt destruksiýa geçirmän, ekologiki arassa hemde duýgur usul bolup halk hojalygynda giňişleýin orun tapyp bilýär. Emma onuň bahasyhyň gym-matlygy hemde işleýiş we hasaplanylş usullarynyň çylşyrymlyraklygy giçişleýin ulanylmaga päsgel berýär.

Bu usul 1946 - njy ýylda Sowet alymy Gazan şäherindäki uniwer-sitetiň radiotehnika kafedrasynda işleýän Zawoýski tarapyndan oýlap tapylan. Bu usul ösen, ýurtlarda ylmy - barlaglarda, halk hojalygynyň dürli pudaklarynda giňişleýin peýdalanylýar.

EPR - spektrometrleriniň işleýiş prinsipi umuman radiospektrosko-piýa usullaryna degişli bolup  $YMR$  spektrometrleriňkä meňzeş. EPR spektros-kopiýada-da barlanýan madda güýüçli magnit meýdanynda goýylyp, oňa



daşyndan täsipi  $\nu_{\text{EPR}} \approx 1000 \nu_{\text{YMR}}$  ýygylgy bolan ossillirleýji elektromagnit meýdanyny täsir etdirip jübütleşmedik elektronlardan degişli siňdirme signallaryny alýarlar. Jübütleşmedik erkin elektronlaryň spini  $M_s = +1/2$  bolanlary magnit meýdanynda ossillirleýji elektromagnit meý-dany bilen täsirleşip degişli ýagdaýlarda oýanyp degişli siňdirme signal-laryny berýärler. Bu hadysada elektronlaryň geçiş ýagdaýy Zeýemanyň effekti esasynda amala aşyrylýar. Zeýemanyň gamiltoniany, ýagny elektronyň

magnit meýdany bilen täsirleşmesi  $\hat{H} = q\beta\hat{H}_o \hat{S}_z$  bu

formula  $\vec{\mu} = q\beta \vec{S}_z$ ,

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \vec{H}_o$$

bolandygy sebäpli ýazylýär. Erkin elektron üçin

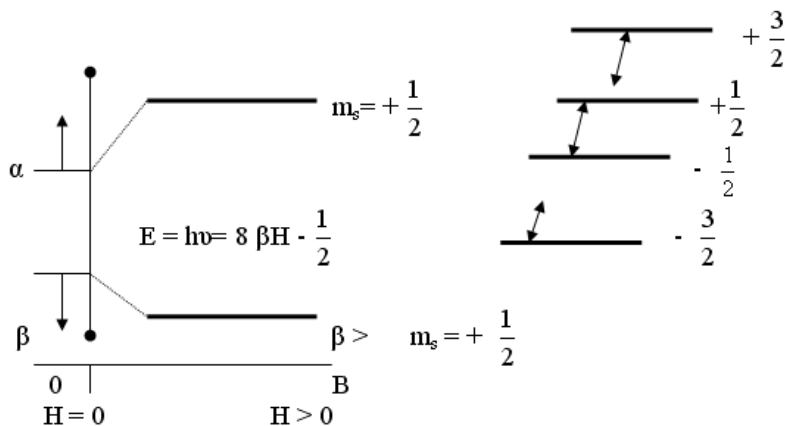
$q=2,0023193$  ; onda elektronyň bir magnetony,

$$\beta = \frac{e\hbar}{2m_e C} = (9,274096 \pm 0,00005) \cdot 10^{-21} \text{ Erg} \cdot \text{Ers}^{-1}$$

bu ýerde  $\mu_e$  - elektronyň magnit momenti,  $S_z$  - spiniň operatory,  $H_o$ - hemi-

şelik magnit meýdanyň güýjenmesi.

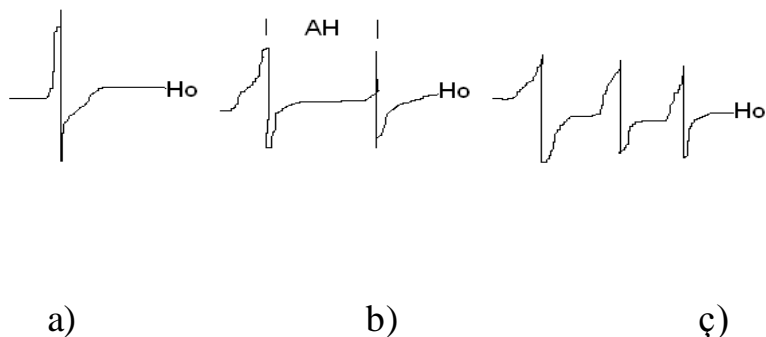
Bu gamiltonianyň  $\alpha$  we  $\beta$  elektron spinleriniň funksiýalary  $m_s = +1/2$  we  $m_s = -1/2$  -e deň. Magnit meýdanyň  $Z$  oky boýunça ugrugan bolsa onda elektronyň otrisatel zaryadynyň bolmaklygy, goýulan ossillirleýji we alynýan siňdirme signallary hem degişlilikde  $x$  ýada  $y$  koordinatlar ugurlary boýun-ça ýerleşýärler. Elektronyň spinini  $S = +1/2$  deňligi kabul edilen. Goýylan magnit meýdanyna görä (17-nji surat)



17-nji surat .Magnit meýdanynda elektronyň spininiň energetik derejeleriniň shemasy. a) spin =  $1/2$  bolanda, b) üç elektronyň umumy splnleri  $\pm 3/2$ - deň bolanda. Erkin elektronyň  $q = 2,0023193$  lygy sebäpli oňa degişli ossillirleýji 9 ýygylyk 28026 MGs-e deň bu san bolsa YMR spektroskopýadaka görä 1000 esseräk köp. EPR spektrometrleriniň köpisi 3-sm-lik tolkun uzynlygynda işleýärler,hem-de olaryň rezonans ýygylygy  $\approx 9500$  M Gs-e deň

## II.2.11 EPR spektrlerinde aýa-ýuka bölünmek.

Magnitli ýadrolary özünde saklamaýan radikallaryň EPR spektrleri, mysal üçin -  $80_3$  - EPR signalyň multipletliligi 3-e deň (18-nji surat)



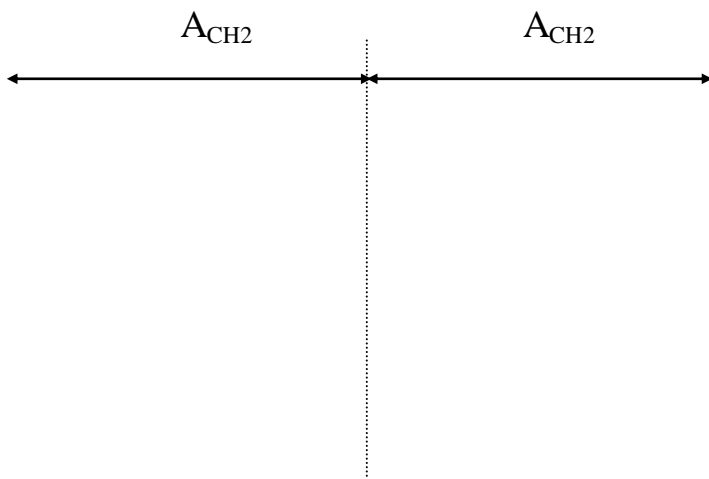
- 18-nji surat. EPR spektrler.
- a).  $50_3$  - radikalyňky, b) wodorod atomynyňky,  $A_n = 506,8$  Gs,  
 ç) Deýteriý atomyňky multipletlik 3-e deň.

$H_o$  (ýada  $B_z$ ) - hemişelik magnit meýdanyň artdyrylmasy,  $A_H$  – Aşa ýuka bö-lünme. (Wodorod  $H^1$  - iň elektronyna degişli)  $A_5D$  Aşa ýuka bölünme (AYB)-Deýteriý  $H^2$  - niňki. AYB-yň hemişeligini (AYBH) bar bolan signallaryň multipletliginiň iki gyraky signallaryň aralygy ( $A_H$ ,  $A_D$  we ş.m.) bilen aňladýarlar. EPR-spektroskopiýada giňişleýin ulanylýan  $q$  - faktor bolsa alynan EPR spektrindäki multipletligiň ortasyny tapmak bilen tapýarlar.  $q$  – faktor elektronynyň  $q_e$  - faktoryna görä alynýar, ýagny  $q_e = 2,0023$  m – deň hasaplanyp galan elektronlaryň  $q$  - faktory ondan uly sanlarda ýerleşýärler. AYBH-ni bolsa münlerçe MGs - lerdä aňladýarlar.  $A_D$  – iň AYBH • y takmynan 200 töweregi. Bu ulylyk has kiçi ýa-da has uly bolyp biler. AYBH - gi elekt-ron bilen ýadronyň arasyndaky arabaglanşygyň ulylygyny görkezýär.

$A_H^1 = 14,20,4$  MGs,  $A_D = 218,2$  MGs-e deň.  $A_H : A_D = 6,51 = \gamma_H : \gamma_D$ .

Bu gatnaşyk elektron bilen ýadronyň arabaglanşygynyň  $H^1$ -de has ulydygy-ny görkezýär.

● CH = OH radikalyň EPR spektrinde (19-njy surat)



19-njy surat. CH = OH radikalyň EPR spektri.

$A_{CH_2}$  –  $CH_2$  topardaky  $H^1$  wodorod atomynyň elektronlary bilen olaryň ýadrolar bilen baglanşygynyň ululygy,  $A_{OH}$  – OA toparyň  $H^1$  wodorod atomynyň elektronlary bilen olaryň ýadrolar bilen baglanşygynyň ululygy. AYBH – multipletliligi protonlaryň sanyňy görkezýär, bölünmäniň ululygy, bolsa olaryň radikallarda ýerleşişini jübütleşmedik elektrona göre görkezýär. EPR - spektrlerindäki  $q$  - faktor YMR - spektrlerindäki himiki süýüşme, AYB – si bolsa spin – spin arabaglanşygyna meňzeş ululyklary aňladýarlar.

$q$  - faktory we aşa ýokary bölünmäniň ululyklaryny kesgitläp, biz himiki maddalaryň düzümindäki ionlaryň we

erkin organiki radikallaryň hilini, mukdaryny, gurluşyny we käbir beýleki parametrlerini çalt, ýokary takyklykda, ekologiki arassalyk bilen kesgitlep bilýäris.

### **I.3.OPTIKI SPEKTROSKOPIÝA.**

#### **I.3.1.Optiki spektroskopiýanyň umumy häsiýetleri.**

Himiki maddalaryň gurluşyny kesgitlemek üçin molekulalaryň düzümini we gurluşyny anyklamaklyk gerek. Gurluş barlaglaryny adaty ýagdaýlarda 4 topara bölýärler.

1. Maddanyň tebigatyny we ony emele getirýän atomlaryň sanyny, brutto formulasyň kesgitlemek. Bu iş köplenç halatlarda himiki usullaryň element barlaglary geçirmekde molekulýar massany kesgitlemeklikden, atom absorbsion (emission) , rentgen spektrometrler ulanmaklyk bilen ýerine ýetirmekden;

2. Barlanýan maddanyň deňişli bolan klasyny bilmekden, ýagny maddalary taraplara bölmekden;

3. Birleşmeleriniň brutto formulasyň we toparlary barada maglumatlary anyklap gurluş formulasyny kesgitlemekden;

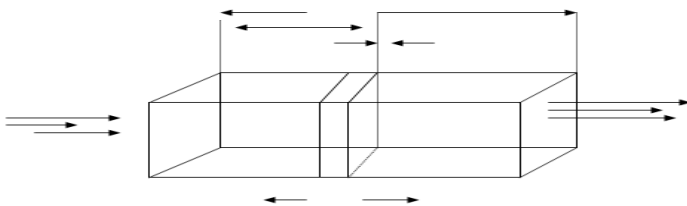
4. Birleşmäniň molekulalaryň kopformasiýasy we kopfigurasiýasy hakynda informasiýalary spektroskopiýa usullarynyň kömegi bilen almakdan durýar.

Birleşmäniň düzümini kesgitlemeklikde birnäçe fiziki-himiki usullary ulanyp, olaryň berýän maglumatlary esasynda deňişli netijeler çykarylýar.

Soňky ýyllarda gurluş barlaglaryny fiziki usullar bilen barlamaklyk däbe öwürildi. Olaryň içinde infragyzy (IG), ultramelewşe (UM), kombinasion dargayyş (KD) – ýaly

spektral usullar hem giňişleýin peýdalanylyp ugrady. Bu spektrometrleriň kömegi bilen köp dürli düzümler we gurlyş barlaglary geçilýärler.

Maddalar tarapyndan ýagtylygyň siňdirilmegi Bugeriniň - Lamberdiniň- Beeriniň kanunlarynyň esasynda aňsatlyk bilen düşündirip bolýar. Goý  $I_0$  intensiwlikli monohromatik şöhle barlanýan madda düşýän bolsyn. (21-nji surat).



21-nji surat. Bugeriniň – Lamberdiniň – Beeriniň kanunyny düşündirmek üçin barlanýan maddaly gapdan şöhleňiň geçiş ýagdaýlary.

Siňdirilen  $dI$  şöhleňiň düşýän şöhle  $I$  bolan gatnaşygy

$$\frac{dI}{I} = -kcdx.$$

bu ýerde  $k$  - proporsionallýk koeffisienti,  $dx$  - erginiň  $dx$  - galyňlygyndaky gatlagynyň uzynlygy,  $c$  - konsentrasiýasy. Formulany integrirläp we logarifmläp, optiki dykzlygyň ulylygyny alýarys,

$$\lg \frac{I_0}{I_1} = a c \ell = A$$

A-optiki dykzlyk, bu erde  $a$  – siňdirme koeffisiýenti.

Absolyút dury ergin üçin  $A = 0$ , absolyút garaňky madda üçin  $A \rightarrow \infty$ .

Onda optiki dykzylyk we geçirijilik  $I$  - niň baglanyşyklaryny

$$A = \lg \frac{I}{I_0}$$

bilen belgilesek, hem-de  $T$  - ni % - de aňlatsak.

$$A = 2 \lg T.$$

bolýar.  $\alpha$  - siňdirme koeffisiendi birlik üleşlerde we galyňlyklarda optiki dykzylyga deň.

(2-nji tablisa)

Spektrofotometriýada ulanylýan esasy ulylyklar.

Ulylyk	belgilenşi	kesgitlenşi	ölçeği
Geçirijilik	$T$	$I / I_0$	ölçegsiz.
Optiki dykzylyk	$A$	$\lg I_0 / I$	ölçegsiz
Siňdirijilik koeffisiendi	$\alpha, k$	$A / ec$	$C$ - niň we $l$ -iň ölçeglerine bagly
Siňdirmäniň molýar koeffisiendi	$\varepsilon$	$A / l \bullet c$	$\text{lit} \bullet \text{Sm}^{-1} \bullet \text{mol}^{-1}$
Gatlagyň galyňlygy (kýuwetantň uzynlygy)	$l$	-	sm , mm

Mukdar barlaglarynda adaty konsentrasiýany mol paýlanan litrlerde, datlagyň galyňlygyny sm, mm – de, onda  $\alpha$ -ny siňdirmäniň molýar koeffisienti diýip atlandyryrlar hemde  $\varepsilon$  bilen belgileýärler. Netijede

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

deňleme alynýar, bu deňlemä hem ýagtylyk sındirmäniň esasy kanuny, ýa-da Bugerň – Lamberdiň - Beerň kanuny diýilýär. Elektromagnit şöhläni sındirmaniň mukdary sındirýän bölejikleriň we erginiň galyňlygyna proporsional. Ony eksponensial görnüşde aşakdaky ýaly aňladýarlär.

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-a \cdot c \cdot l}$$

Bu baglanyşyk grafikde göni çyzyk bilen aňladylýar we graduirleýji grafik diýip atlandyrylýar. Hakykatdan hem  $a$  (ýada  $\varepsilon$ ) sındirme koeffisiendi  $l$  - iň fiksirlenen bahasyhda ol göniniň ýapgydynyň tangens burçydyr, diýmek bu usulyň duýgurlygynyň häsiýetlendirijisidir.  $\varepsilon$  - maddanyň ýagtylygy sındirmek ukybyny aňladýar we bu ulylyk molekulanyň gurluşy bilen aňladylýar.

$$\varepsilon = 9 \cdot 10^{19} P \tau$$

bu erde  $P$  - molekulanyň energetik geçişiniň ahtimallygy ;  $\tau$  - molekula

tarapyndan tutyjylygynyň kese kesedigi  $\approx 10^{-15} \text{ sm}^{-1}$ .  
Haçanda  $P=1$  bolanda  $E$ -ýň maksimal bahasy  $\sim 10^{-15} \text{ litr} \cdot \text{sm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Her bir maddanyň  $\varepsilon$  - bahasyny eksperimental berilenlerden hasaplap tapýarlär.

Optiki spektroskopiýanyň esasy usullary bolan Infragyzyly (IG), Kombinasion dargaýyş (KD) we Ultramelewşe (UM) diýip atlandyrylýan usullary Bugerň – Lamberdiň - Beerň kanunlarynyň esasynda amala aşyrylýarlar. IG - spektroskopiýa esasan yrgyldyly, KD – yrgyldyly UM - elektron tolkunlarynyň esasynda amala aşýandyklary üçin olary degişlilikde IG-we KD - yrgyldyly, UM - elektron spektroskopiýa usullary hem diýip atlandyryýarlär. Agzalan usullar halk hojalygynyň dürli pudaklarynda giňişleýin ulanylýarlär. Nysal üçin himiýada we himiýa bilen baglanyşykly okuw, ylym we önümçilikde bu usullar giň orun tapýarlär.



### I.3.2. IG - SPEKTROSKOPIYA.

Her bir birleşmelerin düzümündäki bar bolan molekulalaryň üznüksiz dürli hereketler edýändigini sebäpli kwantlaşandyr, olaryň geçiş energiýalary hem yrgyldylaryň ýygylklaryna baglylykda diskret ýagdaýlary eýeleýärler. Molekulalaryň yrgyldyly spektrleri esasan iki dürli ýagny siňdirmiş we şöhlelenme spektrleri görnüşinde bolýarlar.

IG spektroskopiyada esasy yrgyldylar walent we deformasion yrgyldylardan durýarlar.

Walent yrgyldylar  $\nu$  ( $\nu_{C-C}$ ,  $\nu_{C-O}$ ,  $\nu_{C-H}$  we ş.m.) bilen belgilenýärler, hem-de olar atomlaryň arasyndaky walent baglanyşyklaryň üýtgemegi netijesinde atomlaryň aralyklarynyň üýtgemegini görkezýär. Bu baglanyşyklaryň garmoniki yrgyldylarynyň  $\nu$ -ýygylgy aşakdaky formula bilen tapylýar:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_r}}$$

Bu erde  $\nu$  - yrgyldynyň ýygylgy,  $F$ -güýç,  $m_r$  - getirilen massa. Getirilen massany aşakdaky ýaly kesgitleýärler.

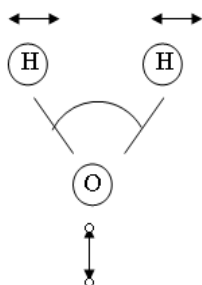
$$\frac{1}{m_2} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \text{ ya - da } m_2 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\begin{array}{ll} \nu_{C-C} \approx 1000 \text{ sm}^{-1} ; & \nu_{C-H} \approx 3000 \text{ sm}^{-1} ; \\ \nu_{C=C} \approx 1600 \text{ sm}^{-1} ; & \nu_{C-N} \approx 1050 \text{ sm}^{-1} \\ \nu_{C \equiv C} \approx 2200 \text{ sm}^{-1} ; & \nu_{C-O} \approx 1700 \text{ sm}^{-1} \end{array}$$

Kä halatlarda uly esasynda esasy ýygylklardan  $n$  - gezek uly ýa-da kiçi bolan ýygylklar döreýärler, olara

obertonlar diýilýär. Adaty ýagdaýlarda obertonlaryň intensiwligi esasy signallaryňkydan köp gezek kiçi bolýar. 1 - nji Oberton üçin onuň ululygy esasy yrgyldynyň 1-10% -deň. Walent yrgyldylar iki topara bölünýärler ýagny sinfáz we antifáz yrgyldylar. Antifáz yrgyldynyň ýygylgyg hemişe sinfáz yrgyldynyňkydan uly.

**DEFORMASION YRGYLDYLAR** Bu yrgyldylar walent burçyň üýtgemegi bilen bagly bolup -  $\delta$  - bilen belgilenýär.  $\nu > \delta$ ,  $E_\nu > E_\delta$ .



Deformasion yrgyldyny oýarmak üçin dolý walent yrgyldyny döretmeklikden az energiýa talap

edilýär. Adatyça zolaklaryň intensiwligini ýagtylygy siňdirme (A) ýa-da geçirme (T) – bilen % - de aňladýarlar. Ol poloslaryň intensiwligi

boýunça güýçli (g) , orta (OR) we dowşak (gow) bilen belgileýärler.

Optiki spektrleri çyzykly, zolaklaryň we tutuş (üzüksiz) diýen üç toparlara bölýärler. Bu spektrler atomlaryň, molekulalaryň energetiki derejeleriň arasyndaky kwant geçişleriň netijesinde siňdirme ýa-da şöhlelenme spektrleri görnüşlerinde döreýärler. Adatça atomlar çyzykly spektrleri elektron geçişleri netijesinde ýüze çykarsalar, sada molekulalar zolaklaýyn spektrleri, egerde madda berilen temperaturada termodinamiki deňagramlylyk ýagdaýynda ýerleşýän bolsalar onda olar tutuşlaýyn spektri göýberýärler. Olaryň energiýasy

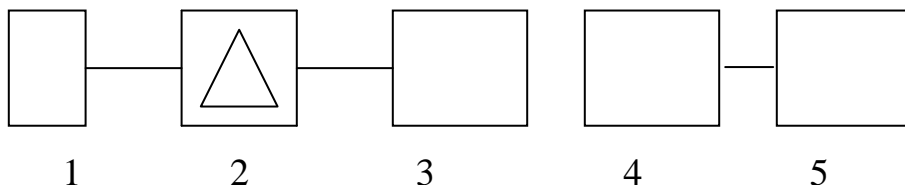
$$h \nu = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = KT$$

bilen aňladylýar, bu ýerde  $\varepsilon_1$  we  $\varepsilon_2$  – energetik ýagdaýlar, K - Bolsmanyň hemişeligi, T - temperatura.

Spektroskopiya usullarynyň başlangyjy 1666-njy ýylda I.Nýuton tarapyndan goýulan. Häzirki wagtda spektroskopiýanyň örän köp gornüşli usullary halk hojalygynyň dürli ýerlerinde ulanylýarlar. Spektroskopiýanyň döremegi kwant mehanikanyň we kwant elektrodinamikanyň döremegine we ösmegine uly ýardam edýärler.

### **I.3.3. IG spektrleriň alnyşy we interpirleňiş usullary.**

IG spektrometrleriň blok shemasy (20-nji surat)

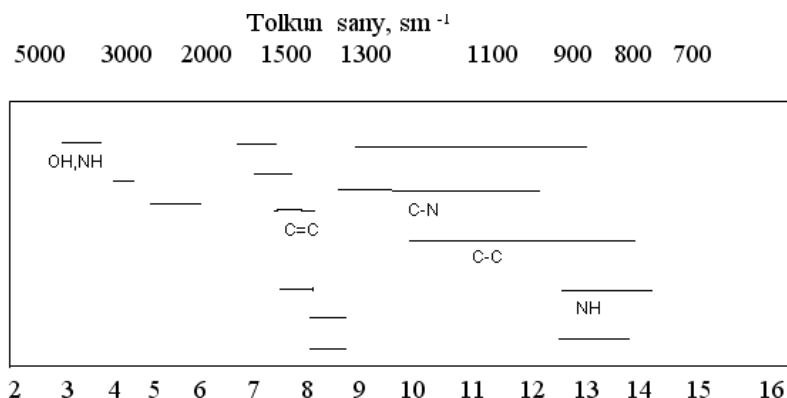


20-nji surat. IG spektrometriň blok shemasy. 1 - infragyzyl tolkunlaryň çeşmesi, 2 - monohromator, 3 - barlanýan madda, 4 - özgerdiji, 5 - ýazyjy.

Bu spektrometriň işleýiş prinsipi infragyzyl tolkunlarynyň çeşmesinden (1)-e çykan elektromagnit tolkunlary monohromator (2)-ä düşenden soňra monohromatik şöhlelere paýlanylyp barlanýan madda (3)-e düşýärler. Şöhläniň barlanýan maddadaky yrgyldylaryň deformasion we walent görnüşleri bilen kybapdaş bolanlary molekulalaryň ýa-da atomlaryň yrgyldysy boýunça gabat gelyänleri tarapyndan sındirilýärler (şöhlelenýärler). Netijede şöhläniň düzü-mindäki yrgyldylar azalýarlar. Jemi yrdyldylary fotoelementden (4)-den geçirip ýazyjy (5)-nji guralda ýazýarlar.

IG - spektrofotometrde ýazylan spektrleriň birisine seredeliň, olar tolkun uzynlygynyň şkalasynda ýa-da

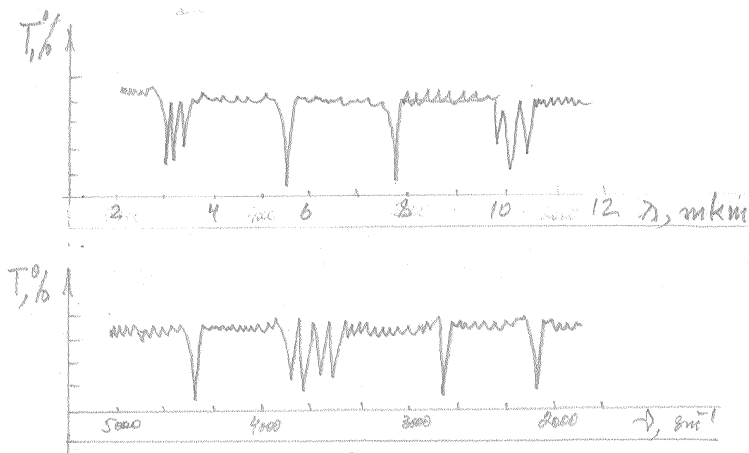
ýygylýklar şkalalarynda ýazyýarlar hem - de olaryň ýörite kataloglary düzülen. (21-nji surat)



Tolkun uzynlygy, mkm  
21-nji surat. Atomlaryň arasyndaky baglanyşyklaryň yrgyldylarynyň ýygylýklary.

Suratda ulanylan tolkun sany ( $\text{cm}^{-1}$ ) her bir santimetrde näçe tolkun uzynlygy ýerleşýändigini görkezýän ululyk.

Käbir IG spektrine seredeliň (22-nji surat)



22-nji surat .Polistirolyň IK spektri.

- tolkun uzynlygynyň şkalasynda
- ýyglylygyň şkalasynda.

21-nji we 22-nji suratlary deňeşdirip biz, 22-nji suratdaky spektriň her bir signalyny önünden takmynan görýäris. Barlanýan madda hakyndaky ilkinji maglumatlary anyklap bolsa, ol maddanyň ilki düzümini, hilini, soňra bolsa gurluşy hakyndaky köp maglumatlary kesgitläp bilýäris.

Kombinasion dargama (KD) - spektrokopiýa. Bu usulyň IG-spektrokopiýa usulyndan esasy tapawudy Io şöhle madda düşende bir bölegi maddadan päsgelsiz geçýär, bir bölegi siňdirilýär (IG siňdirmeleri) we üçünji topary bolsa maddadan serpilme esasynda seçilýärler . (KD-signallary), ýagny

$$\Delta \nu_{KD} = \nu_o (KD) - \nu_i (KD) = \nu_{IG}.$$

bu ýerde  $\nu_o$  - esasy oýandrylan ýyglyk ,  $\nu_i$  -  $\nu_o$  -yň golaýynda emele gelýän inçe çyzykly toplumu. Olar şol bir yrgyldyly geçişleriň energiýalary bilen kesgitlenýärler. Emma olaryň spektrleriniň dürli tebigatlarynyň barlygy sebäpli, olaryň signallarynyň intensiwligi dürli. IG oblastda göni

siňdirmäniň intensiwligi ýokary, (haçanda baglanşyk polýar bolsa). KD – spektrlerinde bolsa polýar däl baglanşyklaryň simmetrik yrgyldylary intensiw signal berýärler. Diýmek IK spektrlerde aktiw yrgyldylar dörese KD - bolsa tersine. Simmetrik molekulalaryň IG spektrlerinde antifaza yrgyldylarynda KD spektrlerinde bolsa sinfaza yrgyldylar aktiwdirler. Molekulalaryň simmetrikliginiň bozulmaklygy bilen ýeterlik intensiw signallar IG-da hem-de KD döreýärler. Diýmek IG-we KD spektrleri biri – birleriniň üstüni doldurýarlar.

#### **I.3.4.UM spektroskopiýa.**

$400 \div 10$  nm tolkun uzynlykly elektromagnit yrgyldylary ultramelewşe diapozonyna degişli diýip kabul edilen.Bu tolkunlaryň maddadaky atomlara we molekulalara täsiriniň netijesinde ejektron geçişlerini gazanyp, degişli spektrleri alyp maddalaryň komponentleriniň düzümi we gurluşy hakyndaky maglumatlary alyp berýän spektroskopiýa usuly ultramelewşe (UM ýa-da elektron) spektroskopiýa usuly diýilýär.  $400 \div 200$  nm aralygy ýakyn ,  $200 - 10$  nm aralygynda işleýäne bolsa daş wakuum usuly diýilýär . Bu usul bilen maddalardan gaz, ergin we gaty agregat halynda hem spektrleri alyp bolýar.

UM spektrometrleriň işleýiş prinsipi IG spektrometriniňkä meňzeş. UM spektrometrlerde elektromagnit tolkunynyň çeşmesi bolup rtut, wodorod, ksenon we beýleki lampalar ýa-da gyzdrylan gaty maddalar ulanulup biliner. UM şöhlelerini kwars aýnalaryny päsgelesiz diýen ýaly geçirýärler. UM şöhlelerini kabul edijiler bolup ýörite duýgur fotoelemetrler, fotoplýonkalar, fotoelektrik kabul edijiler, we beýlekiler ulanylýarlar.

UM spektroskopiyä usulynda ultromelewşe şöhleleri molekula täsir edende elektronlar bir energetik ýagdaýdan beýleki energetik ýagdaýa geçirlende olaryň siňdirýän (şöhlelendirýän) elektromagnit şöhleleriniň koplugini, ýygylgyny bilip, barlanýan maddanyň düzümi hakynda degişli maglumatlary alyp bolýar. Walent elektronlar tarapyndan energiýanyň siňdirilmegi ýekeleyin  $\tau$  - ýagdaýdan  $\tau \pi$  bitin bilen düşündirilýär. Walent elektronlar öz hususy ýagdaýyna görä, dürli ýygylklarda dürli kwantlary siňdirip bilýärler. Elektronlaryň energetik ýagdaýlary aşakdaky yzygiderlikde : Dargaýjy  $\tau^* > \text{dargaýjy } \pi^* > \text{baglanşyksyz } n > \text{baglanşykly } \pi > \text{baglanşdyryjy } \tau$  - orbitalarda ýerleşýärler.

Baglanşdyryjy orbitadan degişli dargaýjy orbitallara bolan geçişler  $N \rightarrow V$ , olar  $\tau \rightarrow \tau^*$  we  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Birinji  $\tau \rightarrow \tau^*$  geçiş köp energiýany sarp edýär, ýagny, ýokaryrak ýygylklarda, Wakuum oblastyndaky UM spektrlerinde ýüze çykýarlar.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişe az energiýa sarp edilip döredilýär we olar uzyntolkunly UM diapozonda döreyärler.  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \tau^*$  geçişler  $N \rightarrow Q$  bilen belgilenýärler.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişiniň intensiwligi köplenç beýlekilerinkiden pes.

Organiki maddalaryň elektromagnit tolkunlary UM we görünýän diopozonlarda siňdirmekligi elektronlaryň baglanşdyryjy orbitallardan dargadyjy orbitallara geçmekligi bilen düşündirilýär we bu ýagdaýa oýandrylan diýilýär.

Barlaglar üçin köplenç görünýän we ýakyn UM diopozon peýdalanmagynyň sebäbi 200 nm-den uzyn tolkunlarda howa elektromagnit tolkunlary üçin durý. Peýdalanylýan kwars material hem bu diopozonda durý. Energetik ýagdaýlaryň arasyndaky bolup biljek geçişleriň ýagdaýy. (23-nji çyzgy). Her bir atomdaky elektronlar özlerine degişli kesgitli orunlarda ýerleşýärler we daşyndan

goşmaçaenergiýa kabul edende degişli ýagdaýa ýokary geçýärler.

Haçanda elektronlar bir birine antiparallel bolsalar, olara baglanyşdyryjy.

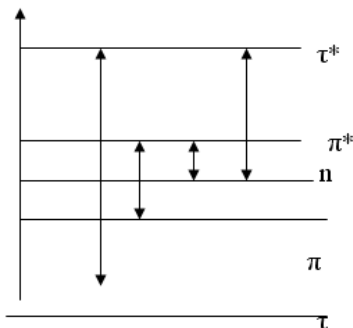
Egerde elektronlaryň spinleri bir-birlerini ters bolsa onda ojara

dargaýjy orbitallar diýilýär.

$\tau$  we  $\pi$  baglanyşyklary hem-de

geteroatomlaryň bölünmedik jübüt elektronlary

ýagny n-elektronlary bar.



24-nji surat. Energetik ýagdaýlaryň arasyndaky geçişler.

Bu ýerde E-Energiýa,  $\tau$   $\pi$   $n$   $\pi^*$  we  $\tau^*$  energiýa dereeleri.

Elektron spektrlerinde emele gelýän hromoforlar elektromagnit tolkunlaryny siňdirýän molekulalaryň toparlary tarapyndan döreýärler. Hromoforlaryň esasy maksimum signallary 200 – 800 nm aralyklarynda ýüze çykýarlar. Olaryň içinde iki baglanyşyklary  $C = C$ ,  $C = O$ , -  $C + C - C = O$ , aromatik ýadrolardan alynýarlar. Signallartň maksimumlarynyň pes ýygylýklar tarapa daşky täsirleriň netijesinde süýşürilmegine betohrom ýokary ýygylýklar tarapyna süýüşmegine bolsa gipsohrom süýüşmeleri diýilýärler. Käbir halatlarda elektronlaryň spinleri üýtgeýär, bu hala rugsatly geçiş üýtgemeyän bolsa rugsatly geçiş diýilýärler. Rugsatly geçişleriň signallary adatyça uly. Siňdirmäniň mol koeffisiendi –  $\epsilon$  muňe käbir halatlarda ýüz münlerçä ýetýär. Onda  $\epsilon = A / (C \cdot \ell)$  onlarça bolýar. Bu erde D - erginiň optiki dykzlygynyň siňdirilýän şöhläniň tolkun uzynlygyna baglylygy.



$$A = \ell g \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

UM şöhläniň çeşmesi bolup wodorod lampasy ulanylýar, onuň şöhlelenme spektri 190-360 nm deň, 400 – 800 nm aralykdaky görüňän tolkunlary almak üçin bolsa gyzdyrylýan simli lampalar ulanylýarlar. Mysal. Egerde,  $3,061 \cdot 10^{-4}$  g siklopentadiýeni 9,3721 g geksanda (geksanyň dykzlygy 0,6603) eredilen. Erginiň optiki dykzlygy 1 sm optiki ýoly bolan kúwetada  $\lambda_{\text{maks}} = 240$  nm bolanda  $D=1,1$  deň. Öçürilmäniň mol koeffisiendi  $\varepsilon$ -hasaplamaly.

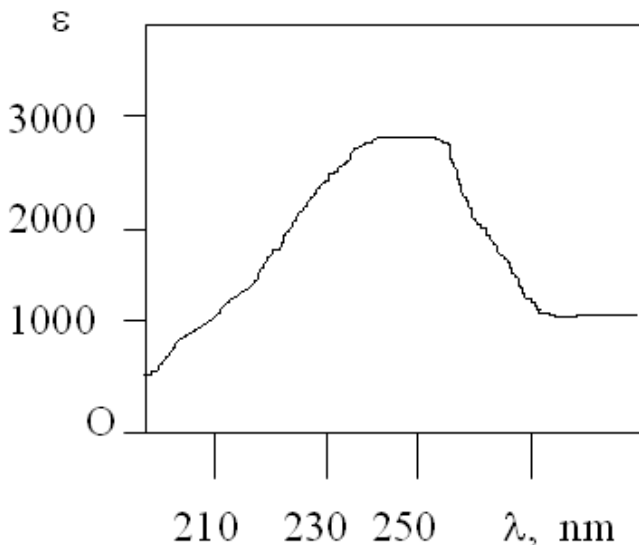
$$\varepsilon = D / (C \cdot \ell).$$

$$V = \frac{m}{D} = \frac{9,3721[\text{g}]}{0,6603 \left[ \frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]} = 4,18[\text{ml}] = 1,418 \cdot 10^{-2}[\ell]$$

erginiň massasy.

Bu ýerde m –massa, D - dykzlyk we C – konsentrasiýa onda

$$C = \frac{\text{maddanyň massasy}}{V \cdot \text{erdijiniň massasy}} = \frac{3,061 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{1,418 \cdot 10^{-2} \ell \cdot 66.1} = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$



24 – nji surat. Siklopentadiýeniň UM spektri.

Maddanyň UM spektri erginiň optiki dyklyzlygynyň –  $D$ , siňdirilýän tolkunynyň tolkun uzynlygynyň baglanyşygy bilen alynýar.

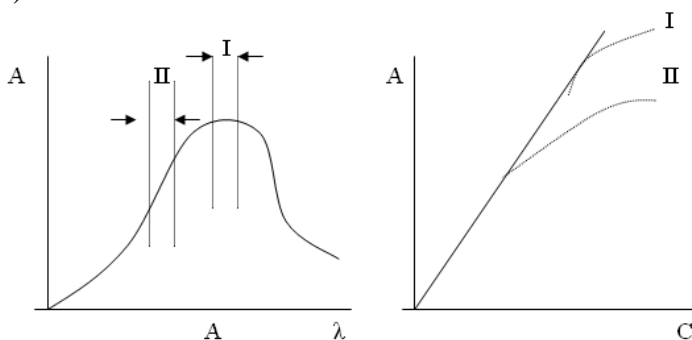
$$D = \ell g \left( \frac{I}{I_o} \right) \quad \text{we} \quad \varepsilon = \frac{D}{C \cdot \ell}$$

Maksimum nokatlarda siňdirilmäniň mol koeffisiendi  $\varepsilon = 3400 \ell / \text{mol} \cdot \text{sm}$ .

Belli bolşy ýaly sistemanyň elektromagnit tolkunlaryny siňdirilmekligi Bugeriniň – Lamberdiniň Beýeriniň

kanunlarynyň esasynda, haçanda düşýän tolkun, monohromatik bolanda, himiki reaksiýalar netilesinde bolmadyk hem-de döwürleme koeffisiendi hemişelik bolanda amala aşyrylar. Bu şertler bozulanda siňdirilmäniň molyar koeffisiendi üýtgeýär we A-nyň C - baglylykdaky grafigi gyşaryar.

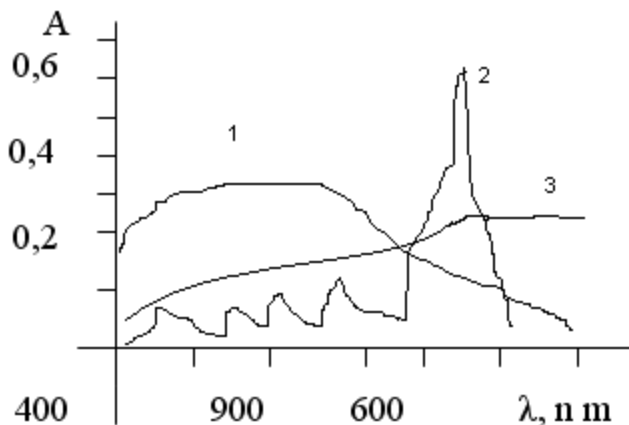
(25-nji surat).



25-nji surat. Monohromatik däl elektromagnit şöhleleriniň barlanýan madda düşmegi netilesinde Bugerň - Lambertiniň - Beýeriň kanunyndan otrisatel gyşarma . a - siňdirme spektri, b – graduirleýji grafik.

Käbir maddalaryň siňdirme spektrleri 26-njy suratda getirilen.

Bu spektrlerde madda täsir edýän monohromatik şöhleleriň 0,6 spektrofotometrdeki we fotoelektrokalorimetrdäki spektrleri tolkun uzynlygy  $\lambda$ , nm, we optiki dykzyzlyk A arasyndaky baglanygy esasynda alynan.

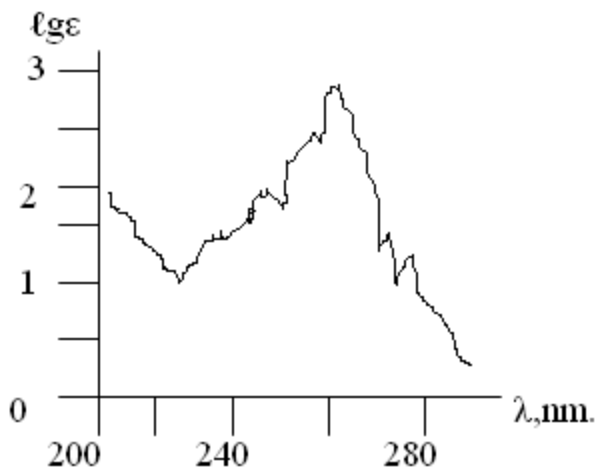


26-njy surat. T 1 - Marganes bilen foraldygynyň ergininiň spektrofotometrdaiki spektri, 2-neodimiň hloridiniň spektrofotometadaki spektri, 3-neodiniň hloridiniň ergininiň fotoelektrokolorimetrde alnan spektri.

### I. 3.5. UM spektrleriň alnyşy we interprilenşi

UM spektrofotometrleriň hem umumy işleýiş prinsipi edil IG spektrofotometrleriňki ýaly UM şöhläniň çeşmesinden, monohromatordan, kýuweta salynan barlanýan maddadan, özgerdijiden we signallary ýazyjydan durýar. Spektrofotometriň duýgurlygy tangens burçuň ýapgytlygyna, ýagny graduirleýji grafiğiň ýapgytlyk burçy bilen aňladylýar. Ýapgytlygyň tangensi burçy siňdirmä koeffisientine, ýagny siňdirmäniň molýar koeffisientine bagly.  $\varepsilon$  - yň bahasy näçe uly boldygyça maddany kesgit-lemekdäki duýgurlyk şonçada uly. (27-nji surat). Suratdan görnüşi ýaly benzol siňdirmä 250-280 nm aralygynda berýär. Bu zolok benzol üçin häsietli hromoforlardyrlar. Identifsirleme barlanýan maddanyň hromoforlary beýleki hromoforlar bilen

garyşmadyk ýagdaýynda has aňsat geçirilýär. Spektrofotometrik barlagy amala aşyrmak üçin aşakdaky yzygiderligi amala aşyrmaly.



27-nji surat. Benzolyň siňdirme spektri.

1. maddanyň fotometrik formasyny saýlap almaly.
2. maddanyň spektrini optimal ýygylyklarda almaly.
3. optiki dykzlyga gaýry maddalaryň täsirini barlamaly.
4. Bugerini – Lambertini – Beýerini kanunyna tabyn bolýan oblasty saýlap almaly

Munuň üçin erginleriň seriýasyny taýýarlamak, ýagdaýa görä barlanýan maddanyň standart erginlerini taýýarlamak zerur. Her bir erginde fotometrik reaksiýany taýýarlamak gerek.

### I.3.6. KD speltrokopiýa.

Molekulalaryň tolkun yrgyldylary esasynda siňdirilip alynýana JG (yrgyldyly) spektroskopopiýa, elektron

geçişlerini amala aşyryp UM (elek-tron) spektroskopiya diýilýän bolsa, molekulalaryň aýlanma yrgyldylarynyň JG we görüňän oblastlarda berýän maglumatlary esasynda işleýän spekt-roskopiya usulyna aýlanma spektpokopiýanyň KD usuly diýilýär. Aýlanma yrgyldylary esasan JG we görüňän diapozonlardaky ýygylyklarda gabat gelýärler.

Haçanda barlanýan madda UG ýa-da görüňän ýagtylygyň diapozondaky ýygylyklar düşende, madda düşen şöhläniň bir topary, päsgelsiz geçse, başga bir topary serpiliş dargaýarlar. Ol dargan tolkunlar hem aýlanma yrgyldylary bolyp maddanyň düzümi hakynda belli bir maglumatlary berip bilýärler. Emma aýlanma tolkunlarynyň KD spektrleriniň mukdary düşen signalyňkydan  $\sim 10^{-7}$  esse az bolýar. Şu sebäplere görä KD spektrometrleriň esasy problemsy oýandyryjy ýagtylyk çeşmesi bolup durýar. Güýçli duga, rtut lampalary ulanylýar, olary hem ýagtylyk filtrlerinden geçirip  $\lambda = 435,8$  rtut çyzyklaryny aýýarlar we olary madda täsir etdirýärler. Umuman bu usulda köp kynçylyklar bar. Olaryň duýgurlygy pes. KD spektroskopiya usulynda hakyky ösüş olarda kwant generatorlarynyň, ýagny lazerleriň peýdalanmagy bilen başlandy. KD – spektroskopiýada lazer çeşmeleriň güýüçli, monohromatik, kogerent we polýarlaşan şöhleleriň mad-da täsir etdirip molekulalaryň aýlanma spektrlerini kanagatlanarly derejede almaklyga şert döredilýär. Lazer çeşmelerini geliý-neon gazlarynyň He – Ne = = 1 : 7 gatnaşygy bolan garyndydan üznüksiz spektri alyp almaklyk bilen yerine ýetirýär. Olaryň tolkun uzynlygy 632,8 nm. Bu lazer şöhleleriň kuwwaty 200 MWt-a çenli ýetýärler. Soňra argon lazerleriniň ( $\text{Ar}^+$ ,  $\lambda = 488,0$  nm ; 514,5 nm) we kripton ( $\text{Kr}^+$ ,  $\lambda = 530,9$ ; 647,1 nm,m) lazerleriň täsiri bilen KD spektrlerini aýan spektrometrler döredi. Soňky döwürlerde impuls lazerleri ulanmak hem KD spektroskoiýada uly orun tutýar. Häzirki zaman KD spektrometrleri kompýuterlelen

we mikoposessorlaşan, ýagny alynýan signallary köp münlerçe gezek münderlemek bilen toplamak usullary peýdalanýarlar.

Güýüçli lazer şöhlelerini ulanylmagy netijesinde KD spektrometrleriň kömegi bilen işlendik agregat ýagdaýyndaky maddalaryň düzümleri barlaglary amala aşyryp bolýar. Bu usullarda barlanýan maddalaryň mukdary  $10^{-4}$  g bolanda hem barlaglar geçirip bolýar.

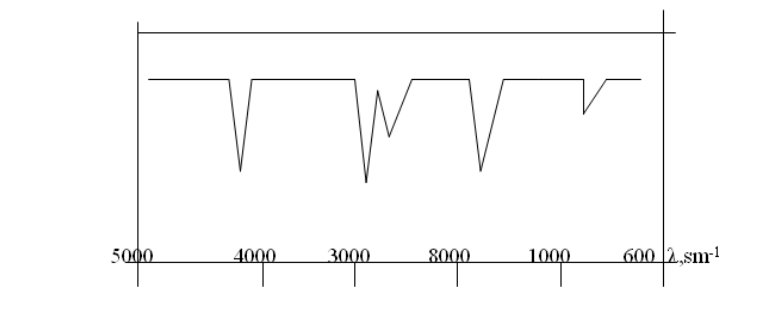
KD spektroskopija usullarynyň rezonans we inversion usullary hem peýdalanýarlar. Haçanda oýandyryjy tolkunnyň ýygylgy,  $V_0$  molekulanyň aýlanma ýygylgyna rugsatly elektron geçişine  $V_{01}$  deň bolsa, onda KD spektrinde uly güýüçlenmeler bolýarlar. Olaryň intensiwligi birnäçe mün ýa-da onlarça mün gezek artýarlar. Signallaryň artmagy bolsa KD spektrleriniň interpretirlenşini aňsatlaşdyrýar.

KD spektrlerinde IG spektrleriniň düzüminde intensiwligi gowşak signallary berýän ýygylklarynda, onuň tersine intensiw ýygylklary berýär we tersine, IG signallary güýüçli ýygylklarynda gowşak signallary berýänligi sebäpli olar biri-birlerni doldurýarlar. KD - spektrlerinde hem birlikler hökmünde  $\text{cm}^{-1}$ , ýagny tolkun sany  $\nu$  ulanylýar.

### **I.3.7. KD spektrleriň alnyşy we interpretirlenşi.**

KD spektrleriniň alnyşynda esasan lazer şöhleleri ulanylyp olar madda täsir edenden soňra KD şöhlelerini toplam, özgerdip we ýazyp alýarlar.

600  $\text{cm}^{-1}$



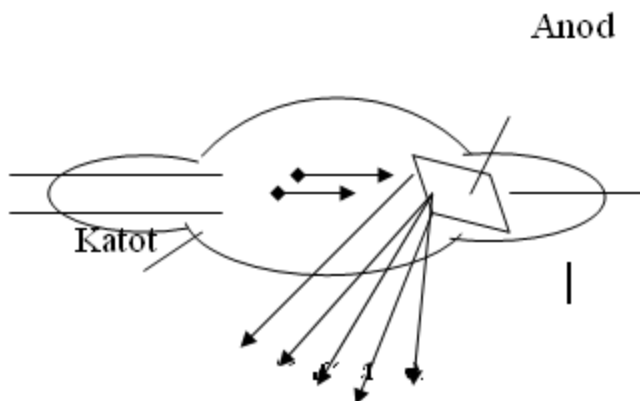
28-nji surat. Kombinasion dargaýyş spektrniň käbir görnüşi.

## II. 4.1. Rentgen spektroskopiýa barada umumy maglumat.

Rentgen şöhleleriniň ýygylklary  $10^{16}$  –dan –  $10^{18}$  Gs-e çenli aralykda ýerleşýärler. Olar çaltlandyrylan elektronlaryň täsiri bilen rentgen turbalarynda döreýärler. Çaltlandyrylan elektronlar katotdan çykyp anoda baryp urlanlarynda rentgen şöhleleri anotdan çykyp rentgen trubkasynyň aýnasyndan daşyna tarap ugrukdyrylýarlar (29-njy surat).

Bu hadysa 1895-nji ýylda nemeş Anod fizigi Wilgelm Rentgen tarapyndan açylypdyr. Bu hadysa haçanda aýna gabyň içinde seýreklandirililen howa alyp bolanyndan soňra amala aşyrylypdyr. Katotdaky katot çykarylýan elektronlar çaltlaşyp anotda goýulan metal plastinka urulanda rentgen şöhleleri ýüze





30-njy surat. Rentgen elektron trubkasynyň gurluşy. Medisinada ulanylýan trubkasynyň gurluşy trubkalarda wolfram plastinkalar peýdalanylýar. Adaty tehniki rentgen spektrometrlerinde elektronlaryň energiýasy takmynan 100 000 eW we ondan hem köp. Käbir çaltlandyryjylarda elektronlaryň energiýasy 100 million elektronwolta çenli ýetýärler.

Rentgen şöhleleri käbir tebigy kristallik maddalara düşenlerinde, görünýän fluoresensiýany ýüze çykarýar .

Belli bolşy ýaly rentgen şöhleleri elektromagnit şöhleleri bolup, olaryň hem tolkun häsiýetleri bar. Interferensiýa we difraksiýa hadysalary hem rentgen şöhlelerine häsiýetli hadysalar.

Rentgen şöhlelerini himiki maddalara täsir etdirip, olardan degişli hil, mukdar we gurluş hakyndaky maglumatlar alynýar. Rentgen spektroskopiýa usuly fiziki usul bolup esasan kristal maddalary barlamakda giňden ulanylýar. Rentgenospektroskopiýa usuly bilen elektronlaryň atamlardan we molekulalardan bölünip aýrylyşyny öwrenip bolýar. Bu usul gurluş barlaglarynda effektiv usullaryň biri hasaplanylýar. Ol esasan hem katalizde, absorbsiýada, elektronikada elektronlaryň energetik ýagdaýlaryny

kesgitlemekde giňden ulanylýar. Barlaglarda rentgen şöhleleriniň esasan monohramatik tolkunlary peýdalanylýarlar.

Rentgen şöhleleriniň monohramatik däl tolkunlarynyň medisnada diagnozlary goýmaklykda giňden ulanylýanyňy siziň her biriňiz bilýärsiňiz. Bu usul gurluş usuly dälde, sada siňdirme häsiýetlerine esaslanan usul bolanlygy sebäpi ony ýylda bir gezekden köp geçirmek maslahat berilenok.

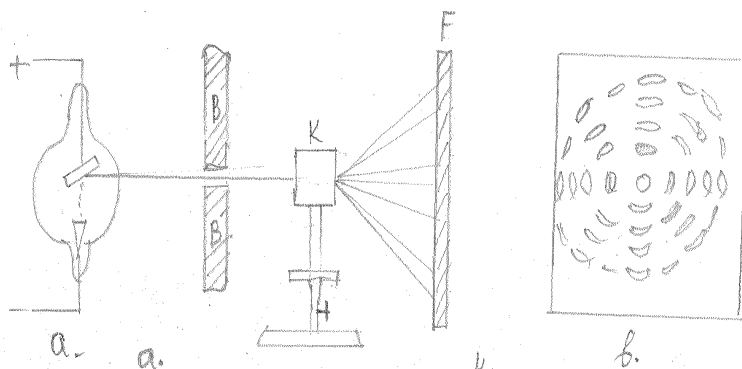
Rentgenografiýa, elektronografiýa, neýtronografiýa,  $\gamma$  - grafiýa we käbir beýlekiler degişli şöhleleriň difraksiýa hadysasyna esaslanan. Rentgenografiýada rentgen şöhleleri maddadaky elektronlar bilen täsirleşende alynýan difraksiýa hadysasynyň esasynda gurluş hakynda maglumatlary has anyk berýänligi üçin kristal maddalaryň düzümini öwrenmeklikde giňden peýdalanylýar. Difrakdsiýa hadysasy bolsa rentgen şöhleleriniň tolkun uzynlygy bilen bagly. Maddadaky atamlaryň molekuladaky orunlary kesgitlemekde takmynan  $1 \text{ \AA}$  töweregi tolkun uzynlyklary peýdalanylýar. Sebäbi atamlaryň ölçegleri hem  $1 \text{ \AA}$  töweregi, ýagny olaryň ululyklary gabat gelende difraksiýa hadysasy amala aşyp interferension we difraksion kartinalarda maksimumlar hem-de olaryň golaýynda minimumlar döreýarler. Su sebäplere görä rentgen gurluş usuly kristal maddalaryň hilini-mukdaryny kesgitlemekde esasy usullaryň biri bolup ulanylýar. Bu usul bilen metallaryň, splawlaryň , minerallaryň , organiki we organiki däl birleşmeleriň, polimerleriň, amorf maddalaryň, suwuklyklaryň, gazlaryň molekulalary, niklein kislotalarynyň we beýlekileriň hilini, içki güýjenmesini, termodinamiki giňelmek koeffisiýentleini, basyşyň, temperaturanyň, çyglylygyň täsiri bilen materiallarda bolup geçýän özgermeleri ölçäp bolýar.

Soňky ýyllarda rentgengurluş barlaglary senagatda çig mallaryň we önümleriň hilini derňemekde giňden

ulanylýarlar. Bu usulda fotorafirlemek usuly ýuwaş-ýuwaşdan kwant elektron hasaplaýjylary we elektron tehnikasy bilen çalşyrylýarlar.

#### I.4.2. Rentgen kristallografiýasy.

Rentgen şöhleleriniň difraksiýasynyň amaly ýerine ýetirilişi aşakdaky ýönekeýleşdirilen çyzgyda getirlen : (29-njy surat.)

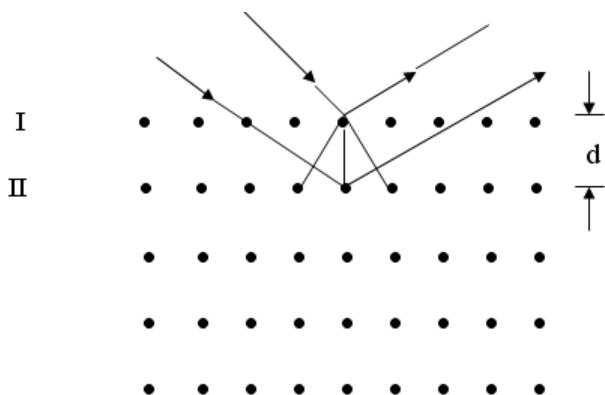


31-nji surat. A.Laueniniň usuly bilen rentgen difraksiýasynyň alynýş usuly. b – kwarsyň difraksion kartinasy. B-sink, K-kristal, F - fotoplastinka

31-nji b suratdaky difraksion kartina rentgen şöhleleriniň interferensiýasy esasynda alynan.

#### I.4.3. Rentgen şöhleleriniň ýaýraýýş kartinasy.

Sada kub kristal gözenegi bolan ýagdaýa üns bereliň. (30-njy surat) çyzgydan görnüşi yaly



32-njy surat. Rentgen şöhleleriniň difraksiýa hadysasy.

Kristal gözenege düşýän(1) (2), şöhleler (1) (2) bolup serpilyarker. Bu hadusa uns berip seredenimizde 1-nji çöhlle bilen 2-nji söhleleriň geçýän ýollary dürli şöhläniň düşme burçyny, ýygylgyny uytgedip, difraksiya hadysasyndan peýdalanylýp, çykyşdaky tolkunlaryň interferensiya hadysasyny ýagny şöhleleriň goşulmak ýada aýrylmagy netijesinde maksimumlaryň hemde minimumlaryň alynmagy gazanarys. Haçanda 1-nji şöhle bilen 2-nji şöhläniň geçiş ýollarynyň tapawudy bitin sana deň bolanda interferension kartina alynýar. Bulardan peýdalanylýp kristal gözenegiň ölçegleri hakyndaky maglumatlary almakda ulanylýan formulany Wulf we Bregg oýlap tapypdyrlar. Olaryň formulasynyň deňlemesi aşakdaky ýaly ýazylyar.

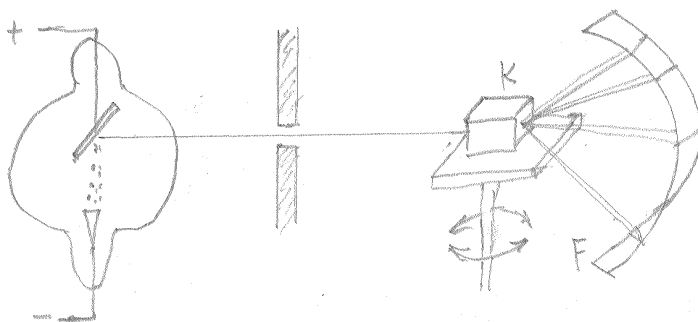
$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots, n).$$

bu ýerde  $d$  – gözenegiň depesindeki ýakyn ýerleşen iki atomyň aradaşlygy,

$\theta$  – rentgen şöhleriniň düşme burçy,  $n$  – maksimumlaryň ýa-da minimumlaryny tertip sany,  $\lambda$  - gözenege düşýän rentgen şöhliniň tolkun uzynlygy. Laueniň usuly bilen Wilf – Breggiň usullary biri-birine ekwiwalent gabat gelýär.

#### I.4.4. Difraksiýanyň eksperimental amala aşyrylyşy.

Sada rentgen spektrografyň gurluşy 31-nji suratda görkezilen:



33-nji surat. Rentgen spektrografyň shemasy. K-kristal, F – fotoplastinka.

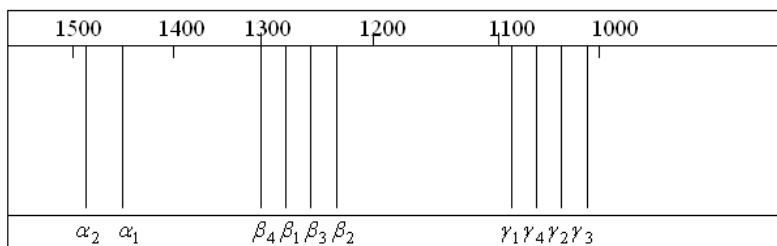
#### I.4.5. Rentgen şöhleleriniň spektrleri.

Parallel rentgen şöhleleri kristala düşüp onda difraksiýa netijesinde çykan şöhle ýörite fotoplastinka, ýa-da elektron hasaplaýjylara düşüp degişli rentgen spektrlerine öwürülýärler. Spektrlerde çyzykly, zolaklaýyn ýa-da tutuş signallaryň ählisi bir bada ýa-da bölekleyin ýüze çykýarlar.

Bu çygzyny platinadan antikatody bolan rentgen trubkasyndan çykan şöhläni  $\text{NaCl}$ -yň kristallaryndan serpigen signallaryndan alynan. Egridäki  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$  gaýtalanynan maksimumlar platinanyň berýän üç spektral çyzyklarydyrlar. Gaýtalanýan üç häsiýetli rentgen signallaryndan başgada bu egride tutuşlaýyn spektr hem bar. Çyzykly spektrler gaýtalanýar. Olar  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ , ... ýada beýleki seriýalar bolup bilerler. Käbir elementleriň berýän  $K$ -seriýasyna seredeliň (35-ni surat),  $L$  – seriýa (36-nji surat).

[illegible]

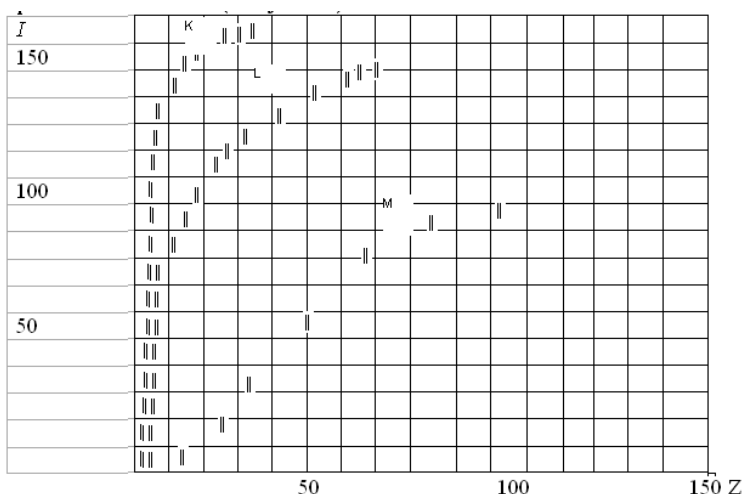
82



36-nji b surat. Wolframyn L – seriýasynyň suraty.

35 we 36-nji suratlarda rentgen şöhleleriniň difraksiýasynyň fotoplastinkadaky suratlary getiriler. Bu usullaryň üç görnüşi bar. Birinjisi bitin kristallardan rentgen şöhläni geçirmek usuly, Ikinjisi kristallary rentgen şöhlesiniň ugrunda aýlamak, Üçünji usulynda bolsa kristallary poroşoga geçirip alynýan usullar. Üçünji usul Debaý we Şert tarapyndan hödürlenlen. Bu usulda kristall maddanyň bir bölegini owradyp, soňra oňa rentgen şöhläni täsir edenlerinde, her bir owuntyk şöhläniň ugruna görä dürli burçlar bilen ýerleşýärler we kristalyň ähli burçlaryna aýlanylyp alynan spektr ýaly spektri şol bir momentde berýär. Her bir usulyň gowy ýa-da erbet tarapy bar. Bir usulynda maddany owratman, ýagny bozman, ikinjide aýlap, üçünjide bolsa owradyp alýarlar.

**Rentgen şöhleleriniň spektrleri.** Optiki spektrlere görä rentgen spektrleri sada birdilli bolýarlar. Olar az sanly çyzyklary saklaýarlar. Rentgen şöhleleri bir tipli. Olar atom häsiýetli we öz görnüşlerini , ýagny atomlar birleşmelere gatnaşanda-da spektr bir-birinden az özgerýärler. Dürli elementleriň rentgen spektrlerine seredeliň. (34-nji surat).



37-nji surat. Dürli elementleriň rentgen spektrleriniň shemasy.

Suratdan görnüş i ýaly rentgen spektrleriniň çyzykly signallary K, L, M, ... we beýlekilere bölünip, özleriniň degişli signallary belli bir tertip boýunça göýberýärler. Olaryň içinde iň gysga tolkunly signallar toplumy K seriýada. Olardan L – uzynrak, M - has uzynrak we ş.m. M – seriýa diňe agyr metallarda ýüze çykýarlar. Iň sada seriýalar bolup K – seriýa durýar. Onuň çyzyklary esasan üç çyzykdan durýar, ýagny  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$  çyzyklar. Bularyň içinde  $K_{\alpha}$  çyzyklar has uzyn tolkunly we has ýagty çyzyklary berýärler, hem-de  $\alpha_1$  we  $\alpha_2$  komponentlerde durýarlar.  $K_{\beta}$  - çyzyklaryň tolkun uzynlygy we intensivligi boýunça  $K_{\alpha}$  -dan soňkular.  $K_{\beta}$  - ler dublet çyzyklardan bolup bir- birine örän ýakyn ýerleşýärler hem-de köplenç tapawutlandyrmasy kyn çyzyklar.  $K_{\alpha}$  - çyzyklar has gysga tolkunly. 35-ni suratdaky Rh- radiniň hem-de 35-nji b suratdaky wolframýň seriýalaryna seret.



#### I.4.6. Mozliniň kanuny.

Rentgen şöhleleriniň spektrlerinde sada kanunalaýyklyklary görýäris. Ol kanunalaýyklyk 1913-14-nji ýyllarda Mozli tarapyndan giňişleýin ulanylypdyr we elementleriň şöhlelendirýän tolkunlarynyň olaryň atom nomeri bilen baglylygyny oýlap tapypdyr. Ol her bir ýygylgy hasaplamak üçin aşakdaky ýaly formulany ýazypdyr.

$$\mathcal{G}_{Kk} = R(Z-1)^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R(Z-1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

bu ýerde  $R$  – Ridbergiň hemişeligi  $= 109737,32 \text{ sm}^{-1}$ ,  $z$  – elementiň tertip nomeri,  $n$  – seriýanyň tertibi,  $m$  – kiçi seriýalaryň  $(\alpha, \beta, \gamma)$ ;  $(m \geq n+1, \dots)$ .

Haçanda  $L$  seriýa üçin  $n=2$  bolsa, onda

$$\mathcal{G}_L = R(Z-\tau)^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

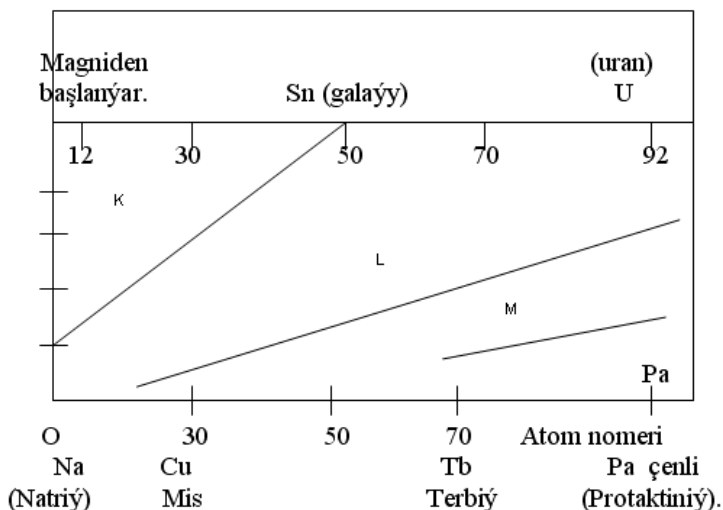
bu ýerde  $\tau$  – käbir hemişelik san.

#### I.4.7. Rentgen şöhleleriniň spektrlerindäki seriýalar.

Mozliniň kanunynda  $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}$  bilen atom nomeri

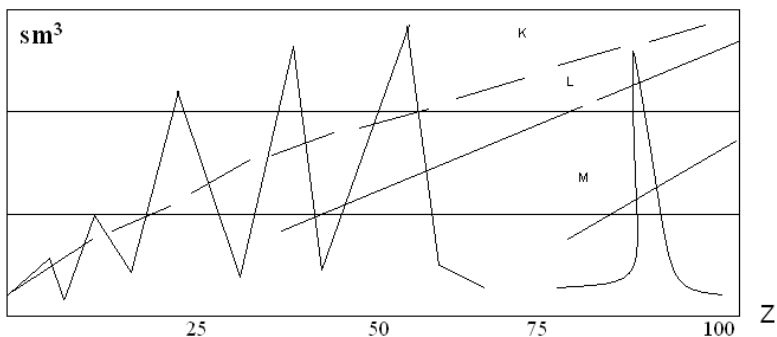
baglansygyň çyzykly baglansygy alynýar. Bu baglansyk tolkun uzynlygyny kesgitläp berlen elementiň atomynyň nomerini takyk kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Bu bolsa

atomyň himiki walentligini, ideal görüminiň we birnäçe häsiýetleriniň Z-ň ulalmagy bilen periodiki üýtgeýändigini görkezýär (38-nji surata seret).



38-nji surat. Elementleriň görümi boýunça ýerleşşi.

Alynan her bir seriýa özüne mahsus bolan degişli K, L, M – seriýa göni çyzykly baglanşyga eýe bolýar. 38-nji suratdan görnüşi ýaly K – seriýa esasan atom nomeri 50-ä çenli bolan elementleriň elektronlarynyň signallar berýänligi sebäpli döreýär. L – seriýa bolsa 28-den ýokary atom agramy bolan elementleriňki bolsa, M – seriýany 65-den ýokary atom agyrlыgy bolan elementleriň elektronlarynyň geçişleriň netijesinde alynýar. Bizniň niýetimiz Mozliniň kanunyny umuman düşündürmek bolanlygy sebäpli Mendeleýewiň tablisasyndaky bar bolan 110-dan gowurak elementleriň hemmesine takyk seretmeklik däl. Mozliniň diagrammasyndaky seriýalary atomlaryň tutýan görümleri bilen deňeşdirilýän diagrammasy 38-nji suratda görkezilen.

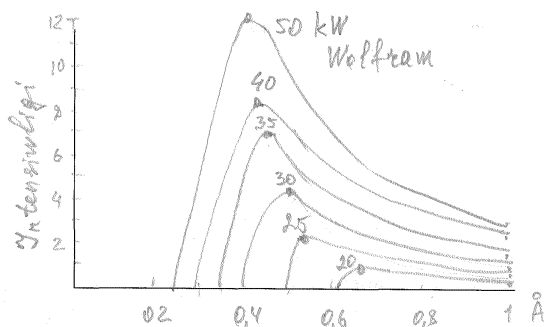


He ..... Th,  
 U .....  
 H, Li ..... Ra  
 .....

39-nji surat. Mozliniň diagrammasynyň göwrümiň bütin sanlaryň egrisi bilen gabatlaşdyrylasy.

Suratdan görnüşi ýaly elementleriň atomlaryndaky elektronlaryň energetik ýagdaýlaryny üýtgedip berýän siňdirme spektrlerindäki signallaryň berýän diagrammasynyň (39-njy surat) her bir elemendiň atomlarynyň göwrümi bilen bolan deňeşdirmesi belli bir derjede kybapdaşlyk görkezýär. Umuman elementleriň atom göwrümleriniň egrileri çepden saga güýçlenýän yrgyldynyň formasynyň umumy üýtgemesi edil K, L, ýada M seriýanyň görnüşiniň artyşy ýaly K göwrüm çyzygy ýaly artýar. Diýmek rentgen spektrleriň kömegi bilen udel atom agyrlýgy bilen olaryň tertip nomeriniň arasyndaky baglanşyga hem seredip bolýar.

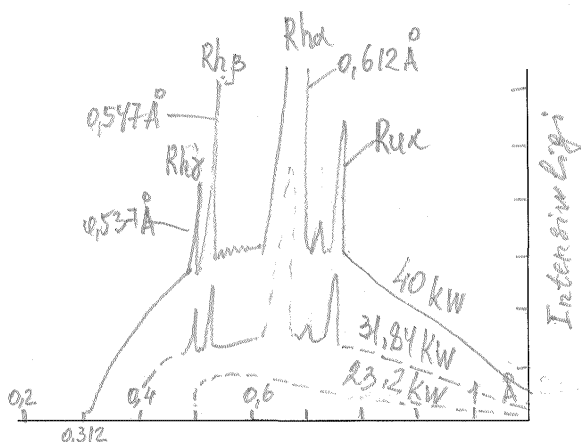
Egerde elektronlary oýaryjy energiýa belli bir kritiki ululykdan kiçi bolsa, onda biz tutuşlaýyn Rentgen spektri alýarys. (40-nji surat).



### Tolkun uzunlygy

40-nji surat. Anod bilen katodyň arasynda dürli potensiallar (kw-da) goýylandaky ýagdaýda Rentgen şöhleleriniň tutuşlaýyn spektrleriniň gysga tolkunlary.

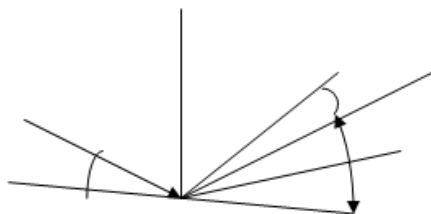
Rentgen şöhleleriniň häsiýetli signallary haçanda elektronlaryň energiýasy kritik energiýa deň ýada uly bolanda döreyärler (41-nji surat). Onda öz düzüminde Ru  $\alpha$  – ýagny  $\alpha$  – Rutenini we Rh  $\alpha$  – ýagny  $\alpha$  Rodini saklyan maddanyň hil we mukdar barlaglary Rodili antikatotdan çykýar K – seriýaly rentgen şöhläniň madda 23,2 Kw; 31,84 Kw we 40 Kw energiýalar bilen täsir etdirilen. Haçanda şöhläniň energiýasy pes 23,2 Kw bolanda madda-da elektron geçişler gowşak bolup intensiw signallar alynanok, haçanda 40 Kw – energiýa täsir edende bolsa intensiw, düşnükli geçiş signallary degişli  $\lambda$  – tolkun uzunlyklarda (Å) alynýar.



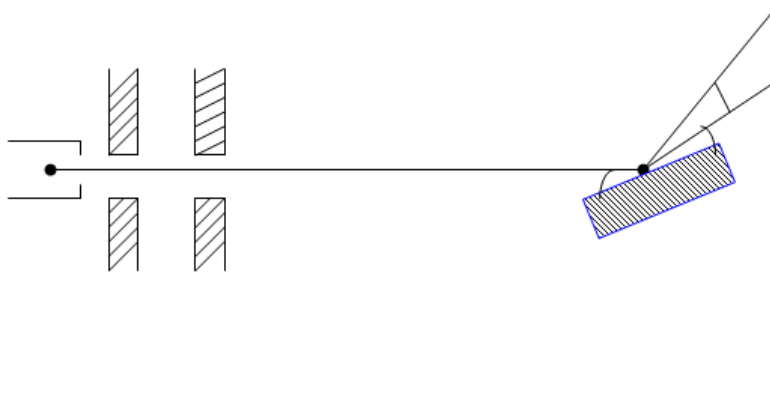
41-nji surat. Rodili antikatotdan K seriýaly häsiýetli şöhleleriň döreyşi. Bu ýerde Ru  $\alpha$  - ruteniý, Rh $\alpha$  - rodiiý.

#### **I.4.8. Rentgen şöhleleriniň tolkunlarynyň absolyút kesgitlenilişi.**

Rentgen spektrleriniň kömegi bilen takyk hasaplary geçirmeklikde şöhläniň döwürleme görkezijisiniň üýtgemegini göz önünde hem tutup alýarlar. Sebäbi Wulf Brekgniň formulasy rentgen şöhleleriniň döwürleme görkezijisini göz önünde tutmaýar. Döwürleme görkeziji dürli sredalarda dürli bolýanlygy, onuň 1-den kiçi ýada deň bolmagy (42-nji surat) ýada tersine 1-den uly ýada deň bolmagy mümkin. Mysal üçin howadan madda düşýänça rentgen şöhlisiniň tizligi  $v$  bolsa, maddadan serpilende onuň tizligi  $v_1$  deň bolýar. Egerde tersine maddadan geçen şöhle howadaky döwürleme görkezjisine seretsek onda rentgen şöhleleriniň serpilme görkezijisi tersine bolar. Serpilme netijesinde bolýan hadysa has hem  $10^\circ$  – dan  $3^\circ$  – sa çenli Rentgen şöhlisiniň tapawut berýär. Şu sebäplere görä görkezijisiniň üýtgeýşi optiki spektrkopiýadaka görä rentgen şöhleleri bilen öwrenilmeli maddalaryň üst gatlagynyň tekizligi gödegräk bolmaly. (42-nji surata seret).



42-nji surat.  
Rentgen şöhlesiniň  
görkezijisiniň üýtgeýşi



43-njy surat. Difraksion gözenekden Rentgen şöhleleriniň  
spektriniň alnyşy. ( $S_1$  we  $S_2$  yşlaryň giňligi, 0,01 mm). P –  
ekran.

Haçanda rentgen şöhleleri madda ýapgyt düşse, onda  
soňky aýdylanlary göz önünde tutmak üçin Wulf-Brekniň  
formulasyny

$$d[\cos \nu - \cos (\nu + \alpha)] = n\lambda \quad \text{ýada}$$

$$2d \sin \frac{2\vartheta + \alpha}{2} \sin \frac{\alpha}{2} = n\lambda$$

görnüşinde ýazýarlar. Bu ýerde  $\nu$  we  $\alpha$  taýma burçy,  $d$  – difraksion gözenegiň hemişeligi.

Kristala rentgen şöhlesi düşüp (43-nji surat) ondan serpilmek burçy boýunça difraksiýa hadysasyny oýaryp bilýän burçynda, deňişli rentgen signallary ýüze çykýarlar. Bu signallary ýörite ekranda, ftoplastinkada, displeýde we başgalarda registirläp bolýar. Netijede difraksion spektr alynyp barlanýan madda hakyndaky ýokary takyklykdaky maglumatlary alynýar. Bu usul kristal maddalaryň düzümini we gurluşyny barlamakda giňişleýin esasy barlag usuly hökmünde peýdalanylýar.

### **I.5.1. Mýousbaueriň spektroskopiýasy.**

Maddalara  $\gamma$  - şöhleleri täsir edilip alynan spektrlere Messbaueriň ( $\gamma$ -gamma) spektrleri diýilýär. Olar Messbaueriň spektrometrleriň kömgi bilen alynýar. Maddalar tarapyndan  $\gamma$  - tolkunlarynyň siňdirilmekligi ýadronyň daşyndaky elektronlaryň dykzylygyna bagly. Elektronlaryň bir energetik ýagdaýdan beýleki energetik ýagdaýa geçmek üçin kabul edýän energiýasy birleşmäniň molekulasyň simmetriýasy bilen baglanyşykly. Alynan  $\gamma$  - spektrleriň kömgi bilen molekulanyň düzümi we gurluşy hakyndaky informasiýany alynýar.

### **I.5.2. Mýousbaueriň effekti.**

$\gamma$  - spektrometriň işlemegi üçin ilki bilen  $\gamma$  - tolkunlaryň çeşmesi bolan radioaktiw madda bolmaly. Ol maddadan çykýan dürli  $\alpha$ ,  $\beta$  we  $\gamma$  - tolkunlaryň içinden, gerek bolan  $\gamma$  - tolkunlary saýlap alyp, olary barlanýan madda täsir etdirmeli.  $\gamma$  - tolkunlaryň energiýasy  $E_\gamma = h\nu_\gamma \gg E_{um} > E_{gör.ý.}$  bu ýerde  $E_\gamma$  -  $\gamma$  - tolkunlaryň

energiýasy. Ol  $\nu_\gamma = 3 \cdot 10^{18}$  - den  $\nu_\gamma = 3 \cdot 10^{20}$  Gs – e çenli ýygylklary öz içine alýar. Onda

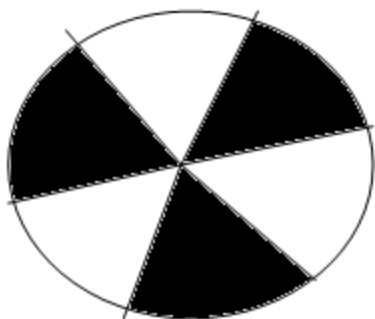
$$E_\gamma = 3 \cdot 10^{18} \cdot [\text{G.s}] \cdot 6,28 \cdot 10^{-27} [\text{erg/s}]$$

$$= 18,84 \cdot 10^{-9} \left[ \frac{\text{Gs} \cdot \text{erg}}{\text{S}} \right]$$

$$E\nu_n = 3 \cdot 10^{20} [\text{Gs}] \cdot 6,28 \cdot 10^{-27} [\text{erg/s}]$$

$$= 18,84 \cdot 10^{-7} \left[ \frac{\text{Gs} \cdot \text{erg}}{\text{S}} \right]$$

Beýle ululykly energiýaly  $\gamma$  - tolkunlary maddalardan az päsgeçilik bilen geçip bilýärler hem-de öz ugurlarynda bar bolan maddalaryň elektronlaryny oýandyryp, öýjükleri dargadyp bilýärler. Şu sebäplere görä  $\gamma$ -şöhleleriň çeşmelerniň bar ýerinde ätiýaçlyk üçin halkara derejesinde ulanylýar.



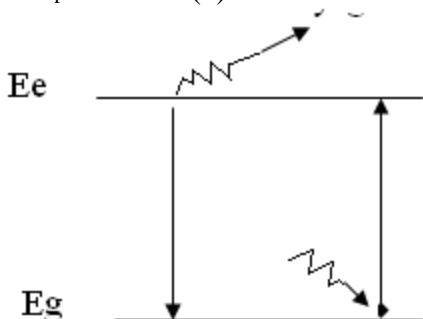
43-nji surat. Radioaktiwlik alamatynyň belligi.

Eger-de radioaktiw çeşme bolan elemendiň atomlary özünden  $\gamma$  - kwantlary göýberýän bolsa, onda ol oýanan



ýagdaýdan adaty esasy ýagdaýa geçýär.  $\gamma$ -şöhleleriň energiýasy 10 – 100 KeW –e deň we ol

$$E_{\gamma} = E_r + D - R \quad (1)$$



44-nji surat.  $x$ -tolkunlarynyň  $E_e$ -oýanan we  $E_g$ -esasy ýagdaýlary.

bu ýerde  $E_{\gamma}$  radioaktivlik çeşmesiniň oýanan we esasy ýagdaýlarynyň arasyndaky energiýa tapawutly;  $D$  – Dopleriň süýüşmesi, ol ýadronyň öňe bolan hereketibilen aňladylýar;  $R$  – ýadronyň depme energiýasy, ol haçanda ok nilden çykandaky depme energiýasyna meňzeş, ol adatyça  $10^{-2} - 10^{-3}$  eW töweregi we

$$R = E_{\gamma}^2 / 2 mc^2. \quad (2)$$

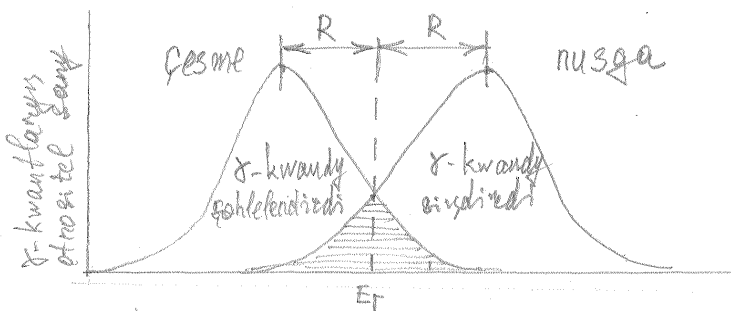
Bilen aňladylýar, bu ýerde  $m$  – ýadronyň massasy,  $c$  – ýagtylygyň tizligi.

### 1.5.3. Dopleriň giňelmegi we energiýa berijiligi.

$\gamma$  spektroskopiyada barlanýan nusgadaky geçişi amala aşyrmak üçin gerek  $\gamma$  - kwandyň energiýasy şeýle aňladylýar.

$$E_{\gamma} = E_r + d + R \quad (3)$$

Bu formulada (3)  $R$  – i goşmagyň üsti bilen amala aşyrylýar. Oýandyryjy  $\gamma$  - kwarsyň ýeterlik energiýasy bolmaly, bu bolsa ýuwudýan ýandonyň şöhlelenmek effektini häsiýetlendirýär (45-nji surat).



45-njy surat . Şöhlelendiren we siňdiren  $\gamma$  - kwantlaryň energiýasynyň paýlaşy.

#### I.5.4. $\gamma$ -rezonans spekrleriniň alynyşy.

Ýadro ýylylyk hereketini ýerine ýetirip,  $\gamma$  - kwanty siňdirip esasy ýagdaýdan oýandyryan ýagdaýa geçýär. Şonda  $\gamma$  - kwandyň energiýasy aşakdaky ýaly ýazylýar:

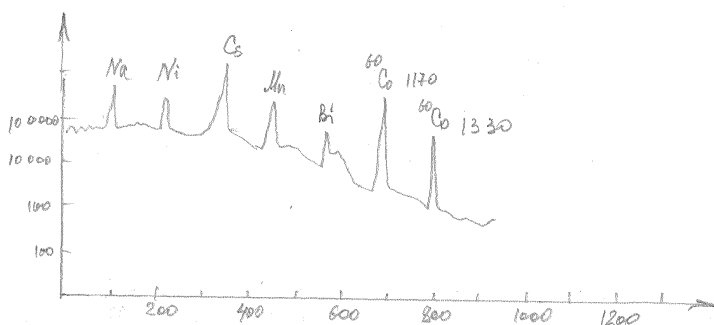
$$E_{\gamma} = E_T + E_R + ED$$

Mýousbaueriň bu açyşynda ED-niň düzümindäki massany ýokarlandyryp we şöhlelenýän çeşmäniň  $E_R$  –iň energiýasyny azaltmak bilen amala aşyýarlar.

Belli bolşy , ýaly  $\gamma$  - şöhleleriň çeşmeleri adaty köp ýagdaýlarda hereket ertdirilende Dopleriň effekti amala aşýar we Mýousbaueriň effektiniň esasy şerti ýerine

ýetirilýär. 40-njy çyzgydaky çepdäki egride göýberilýän  $\gamma$  - şöhleleriň ýaýraýşy görkezilen. Punktir çyzyk bolsa  $E_r$  - energiýa , ýagny esasy we çeşmeleriň ýadrolarynyň oýandyrlan ýagdaýy. Umuman  $\gamma$  spektroskopiýanyň kömegi bilen dürli kristal maddalaryň gurluşlaryny, elektron dykzylyklaryny, birleşmäniň molekulasyň simmetriýasyny difraksiýa hadysalaryň esasynda öwrenip bolýar.

$\gamma$  - spektrometrler topragyň, suwuň we oba hojalyk önümleriniň radionuklid gatanjyny barlamakda giň ulanylýar.



46-njy surat. Çylşyrymly maddanyň  $\gamma$ -spektri.

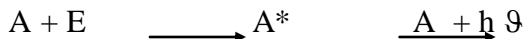
### **I. 6.1. Atom spektroskopiýa**

Himiki maddalaryň düzümini baralamakda atom spektroskopiýanyň uç usullaryny, ýagny atom-emission, atom – absorpsion we atom – fluoresset spektroskopiýa usullary ulanylýarlar. Bu usullaryň her biriniň özlerine mahsus bolan mümkinçilikleriniň bolanlygy sebäpli, himiki barlagyň talabyna görä saýlanyp alynýarlar. Bu usullarda maddany molekulýar ýagdaýdan atom ýagdaýyna geçirmeli-atomlaşdyrmaly. Emma hemme molekulalary atomlaşdyryp

bolanok, olaryň bir bölegi molekula görnüşinde galýarlar hem-de zolaklaýyn spektri berýärler. Molekulalary atomlaşdyrmak üçin ýalynly we elektrotermik (ýalynsyz) usullar ulanylýarlar.

### I. 6.2. Atom emission spektroskopiýa (AES)

Bu usulda oýandyrlan atomlar özlerinden elektromagnit tolkunlary çykarmak (emissiýa) bilen amala aşyrylýar. Atomlaryň emissiýa hadysasyny



bilen aňladýarlar. Bu ýerde A- elemendiň atomy; A\* - oýandyrlan atom ;

$h \nu$  - şöhlendirilýän ýagtylygyň kwandy; E – atomyň siňdirýän energiýasy. Plazmadam , uçgundan ýa-da dugadan çykýan kinetik energiýaly bölekler bilen atomlar çaknyşanlarynda oýandyrylma ýerine ýetip bilýär. Haçanda atom  $100-600 \text{ k.j.mol}^{-1}$  aralykdaky energiýany siňdirende elektronlaryň deňişlilieriniň pes energetik ýagdaýdan ýokary energetik ýagdaýa geçýändigleri anyklanan.  $\sim 10^{-8} \text{ s}$  wagtdan soňra bolsa, ol elektronlar öňki energetik ýagdaýlaryna dolanylýarlar. Şu ýagdaýda hem özlerinden energiýany  $h \nu$  kwant görnüşinde çykarýarlar, ýa-da ol energiýa beýleki bölekler bilen çaknyşanlarynda olara geçýärler.

Bu usulda atomlar özleriniň spektrlerinde aýratyn spektral çyzyklary saklaýarlar. Emission spektrlerde köp dürli spektral çyzyklaryň dürli intensiwligi bolup biler. Çyzyklaryň intensiwligi geçişe gatnaşýan atomlaryň sanyna bagly, Ol geçişler esasan oýanan ýagdaýdan esasy ýagdaýa spektral çyzyklara rezonans geçişler diýilýär. Bu çyzyklar iň intensiz çyzyklardyr, olary köplenç analitik himiýada

ulanýarlar. Egerde spektrde iki çyzyk bolsa onda oňa dublet üç - triplet, dört – kwartet we ş.m. Dupletleriň , tripletleriň we ş.m. multipletligi  $M = 2S + 1$  bilen tapylýar. Bu ýerde  $S$  – atomyň jemleýji spini. Atom näçe çylşyrymly bolsa, şonçada çyzyklaryň sany köp bolýarlar. Demiriň, nikeliniň we beýleki agyr atomlaryň münlerçe çyzyklary bolýarlar. Ionyň we atomyň hem spektrleri bir-birinden tapawutlanýarlar, sebäbi olaryň elektron gurluşy tapawutlanýarlar. Spektrleriň tablisasynda tolkun uzynlygy atomlaryň ionlaşyşynyň üsti bilen aňladýarlar. Olarda neýtral atomlary – I, bütin bir gezek ionlaşan atomlary II, we ş.m. rim harplary bilen aňladýarlar. Atomlary ionlaşdyrmak üçin gerek bolan energiýa ionlaşdyrmanyň potensialy diýilýär. Atomlaryň spektrlerini almak üçin, olara ionlaşdyryş potensialyndan artyk energiýa bermeli däl.

Atom spektroskopiyada ýalynyň emission fotometriýasy ulanylanda ýalyndaky atomlaryň emission oýandyrlandaky atomlaryň we molekulalaryň şöhlelenmesiniň intensiwligini ölçemek bilen amala aşyrylarlar.

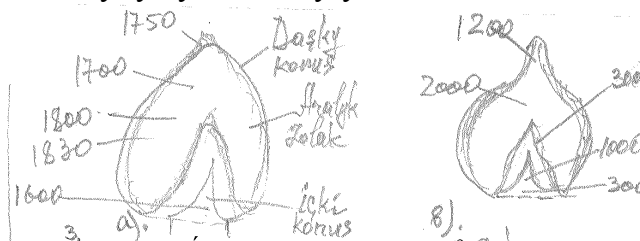
Käbir organiki maddalar okislenenlerinde emele gelýän ýalynlaryň temperaturasy (3-nji tablisa)

3-nji tablisa.

Ýangyç	Okislendiriji	$t_{\text{maks}}, ^\circ\text{C}$
$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	2670
$\text{H}_2$	Howa	2045
Propan	>>	1745
>>	$\text{O}_2$	2900
$\text{C}_2\text{H}_2$	Howa	2300
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{O}_2$	3060
$\text{C}_2\text{H}_2$	Howa	2950

Ýalynynň temperaturasy  $1700 - 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralygynda. Bu temperatura ýeňil oýanlandyrylýan atomlaryň rezonans çyzyklaryny oýandyrmaga ukyby ýok, ýagny  $600\text{ kJ/mol}$  moldan kiçi. Ýalyn birnäçe zolaklardan durýarlar. Asuda (laminar) ýalynda içki we daşky ýalynlary tapawutlanyp bolýar.  
/47-nji surat/.

Içki konusda ýanyjy gazlar doly okislenip bilmeýärler we spektrdäki signalda molekulalaryň  $\text{OH}$ ,  $\text{C}_2$  we beýleki zolaklary görünýärler. Daşky (okislendiriji) konusda ýangyç  $\text{CO}_2$  we  $\text{H}_2\text{O}$  çenli doly ýanýarlar. Ýalynyň dürli böleklerindäki



47-nji surat. Ýalyndaky temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

dürlü temperatura, garyndyly howa bilen garyndysy

a) ýagtylandyryjy gazyň

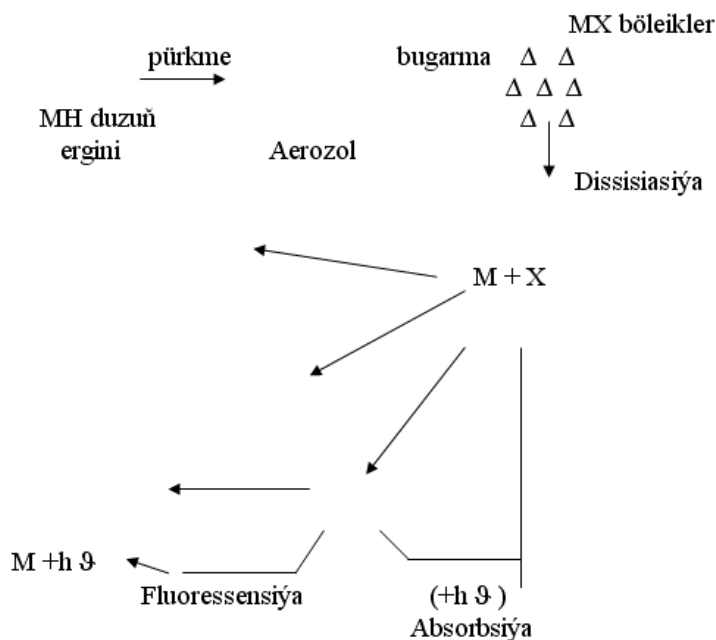
ýangyjyň düzümine bagly.

b) astilen bilen kislorod.

Analitik niýetler üçin adatça ýalynyň ýokary bölegi ulanylýar. Onda başda ýanmadyk maddalaryň signallary az.

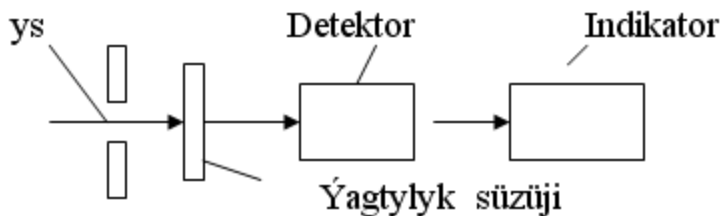
Ýalyn oýandyrmak üçin amatly we onuň kömegi bilen esasan rezonans çyzyklary alýarlar. Ýalyn özüniň sadalygy, stabilligi, atomlaryň ionlaşma derejesi üçin az energiýa sarp edýär. Emma ýalynyň kemçilikleri hem bar, olarda dürli ionlaryň bolmaklygy mümkin,  $2200^{\circ}\text{C}$  – da natriniň atomlarynyň diňe  $0,02\%$  oýanýan ýagdaýa geçip bilýärler.

Barlanýan maddany ýalyna pürkmeklik bilen ýetirýärler. Hil barlagy üçin gaty maddany hem ýalyna eltip alýarlar. (48-nji surat).



48-nji surat. Ýalynda MX madda bilen bolup geçýän hadysalar.

Atomlaryň (molekulalaryň) şöhlelenmeginiň intensiwligi olaryň ýalyndaky konsentrasiýasyna proporsional, ýagny  $I = kc$  .. Şöhleleriň intensiwligi emission usulda ýalynly fotometrlerde we spektrofotometrlerde fotoelementleriň kömegi bilen ýagtylyk akymyny elektrik toguna (fototoga) öwürýärler. (49-nji surat)



49-nji surat. Ýalynly fotometriň çyzgysy.

Ýalynly fotometriň düzüminde pürküji, ýandyrgyç, monohramator, fotoelement we ýazyjy gurallar bar. Maddanyň konsentrasiýasyny kesgitlemeklik üçin analitiki signalyň intensiwliginiň (şöhlemenmäniň) maddanyň konsentrasiýasyna baglylyk göniçyzygynyň ulanyrlar. Bu usul ýörite etalonlaryň, ýagny konsentrasiýasy takyk belli erginleriň bolmaklygyny talap edýär. Adaty ýagdaýlarda graduirleýji grafikleri ulanyrlar. Olaryň kömegi bilen koordinatalarda fototogyň güýji bilen konsentrasiýanyň arabaglanyşygynyň grafigi gurulýar. Kä halatlardan ordinata okunda tok güýjüne derek şertli belgileriň birlikleri goýulýar, bulary kolibrleýji grafikleriň kömegi bilen ýerine ýetirýärler. Onuň üçin entek barlanýan madda ölçege goýulmanda galwanometriň peýkamyny nola goýýarlar we 100 % maksimal ýagdaýa bolsa etalon erginiň konsentrasiýasy maksimal bolanda goýýarlar. Graduirlleýji pes ýada ýokary konsentrasiýalarda gysarmagy mümkin.

Haçanda ýalynynyň energiýasy atomlary oýandyrmak üçin ýeterlik bolmasa, onda duga we uçgun elektrotermik usullar ulanyrlar. Dugany almak üçin  $1 - 30 A^0$ , tokly we 200 w naprýaeniýeli hemişelik ýada üýtgeýän tokly iki elektrodyň arasynda goýýarlar. Uçgun usulynda bolsa iki sany elektrodla 40 kw. naprýajeniýani goýup alýarlar. Olar 120 G.s. ýygylýk bilen gaýtalanýarlar. Uçgunly



usulda ilki elektrik togunyň güýji uly bolup, soňra 1 A – çenli azaldylýar. (Ondan hem az bolup bilýär).

Elektrodlary adaty grafitten taýýarlaýarlar, olaryň spektri şöhlemenme (sindirme) çyzyklaryna garyp. Elektrodlaryň biriniň çukurjygynda barlanýan maddany goýýarlar.

Spektral çyzyklaryň tolkun uzynlykly we elementleriň kesgitlenişiniň minimal konsentrasiýasy 4-nji tablisada getirilen.

**Spektral çyzyklaryň tolkun uzynlykly we elementleriň kesgitlenişiniň minimal konsentrasiýasy.**

Element	Tolkun uzynlygy, hm	Reňki	Kesgitlenýän minimal, kg/ml. m
Litiý	670,8	Karmin-gyzyl	0,2
Natriý	589	Sary	0,001
Kaliý	769	Melewşe	0,05
Kalsiý	554	Ýaşyl	-
	662	Gyzyl	-
	(422,7)	-	0,08
	610	Gyrmyzy	-
Stronsiý	655-688	Gyzyl	-
	Çyzyklaryň we zolaklaryň toparlary	-	0,57
Bariý	460,7	Ýaşyl	1,0
	553,6		

### I.6.3. Atom absorbsion spektroskopiya.

Atom absorbsion spektroskopiya (AAS) erkin ýagdaýyndaky atomlaryň elektromagnit tolkunlarynyň siňdirmegine (absorbsiýa) esaslanan, ony aşakdaky ýaly ýazyp bolýar :



Atomlar ýagtylygyň kwantyny özlerine siňdirip esasy ýagdaýdan oýanan ýagdaýa geçýärler. Şu sebäplere görä madda göýberilen şöhle atomlaryň bugundan geçende, atomlar tarapyndan siňdiriýändigini sebäpli gowşaýarlar. Maddanyň atomlarynyň konsentrasiýasynyň şöhläniň siňdirilmek derejesine bolan baglanşygy Bugeriň – Lambertiniň-Belriň kanunynyň esasynda ýerine ýetýär, ýagny

$$A = \lg \left( \frac{I_0}{I_\ell} \right) = k \cdot \ell \cdot c.$$

bu yerde  $I_0$  – düşýän görüňýän ýagtylygyň intensiwligi  $I_\ell$  - atom bugunyň üntünden geçen şöhle,  $\ell$  - gatlagyň galyňlygy,  $k$ -siňdirmäniň atom koeffisiýenti,  $A$  – atom siňdirmesi, ol optiki dykzyzlyga meňzeş.

Atomlaşdyrmakdaky ulanylýan usullarda diňe molekulalary atomlara bölmeklige ýeterlik bolan energiýa berilýär. Bölünen atomlaryň içinde oýananlary 0,02 – 0,1 %-den artyk bolmaly däl. Bu şert üçin bolsa ýalyn we elektrotermik usullar ýeterlik, olarda ýylylyk energiýalary ulanylýarlar. Atomlaşdyrmazdan önürti barlanýan nusga ergin ýagdaýyna geçilýär.

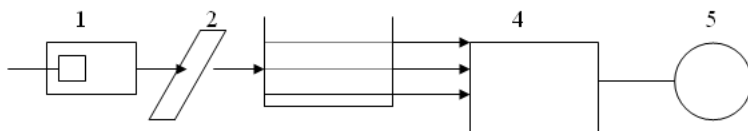
Ýalyn atomizatorlary atomemissiion spektroskopiýada ulanylýan ýandyryja meňzeş. Ýangyç hökmünde asetilen bilen howa (2200° C) ýada azodyň oksidi bilen asetilen

(3000° C) ulanylýarlar. Ýalyn atomlaýjylyr arzan, tapmasy kyn däl, hem-de analitik amallarda giňden ulanylýarlar.

Elektrotermik atomlaýjylyr ýokary temperaturaly (3000°C) peçlerdirler. Olaryň esasy bölegi grafit kýuweta, olary elektryk togunyň kömegi bilen gyzdyrýarlar. Nusgany ergin görnüşinde kýuweta geçirýärler. Ilki eredeji bugarýar, soňra ol hemişelik toguň dugasynyň ýada elektrik galtaşdyrma usuly bilen gyzdyrylýarlar. Nusganyň molekulalary belli bir temperaturada çalt dissosirlenýärler we atomlar öwrülýärler. Grafit kýuwetalaryň köp görnüşleri bar. Adaty ýagdaýlarda grafit kýuwetalary inert gazlary bilen doldurýarlar.

Ýagtylygyň çeşmesi bolup spektrofotometriýada ulanylýan ähli çeşmeler ulanylyp bilerler. Ýöne AAS-de siňdirmе signallary her bir elemendiň atomlary üçin 0,002 – 0,005 nm giňişlikde bolany üçin köp monohromatorlardan alynýan tolkunlar diapazony bolsa 0,5 nm bolanlygy sebäpli, ol monohgonatorlaryň geçirýän ýagtylyk diapozony gödekligi üçin olar bilen işlemek kyn. Şu sebäplere görä ýagtylyk çeşmeleri hökmünde her bir elemendiň spektral çyzyklarynyň insiz diapozonynda degişli şöhleleri çykarýan katotly lampalar, ýada katotly dürli monohromatory insiz diapozondaky şöhleleri berýän esellotta tipli monohromatorlar ulanylýarlar.

AAS –iň enjamlary (50-nji surat)



50-nji surat AAS-iň enjamlary. 1-oýuk katotly lampa, 2 – modulýator, 3-ýalyn, 4 – monohromator, 5-detektor.

AAS-da köplügiň iki akymly ýagtylyklary ulanylýarlar. Olaryň biri atomlaryň bugunyň üstünden beýlekisi bolsa deňeşdirmek üçin. Umuman guralyň işleýşi optiki spektroskopiyadaky spektrofotometrleriň işleýiş prinsipine meňzeş. Ýagny katotdan çykan şöhle modulýatordan geçip atomlaýynyň üstüne düşýär we ondan geçip modulýatora baryar. Monohromatorda ähli şöhleler yzygiderliligi boýunça detektora iberilýär, ol ýerde bolsa ýörite fotoelemendiň ýada fotogüýçlendirijileriň özgertmelerine sezewar bolýarlar. Ýagtylyk tolkunlary elektrik tolkunlaryna özgerdilenen soňra ýörite ýazyjylarda ýazylýarlar.

Maddalaryň konsentrasiýasyny kesgitlemek üçin takyk işleýän çeşmäniň, pürkujisiniň, ýalynyň hemişelik temperaturasynda hem-de hemişelik basyşynda signalyň intensiwligi barlanýan maddanyň konsentrasiýasyna bagly. Bu usulda grafikleme ýada üsüni ýetirme usuly giňden peýdalanylýar.

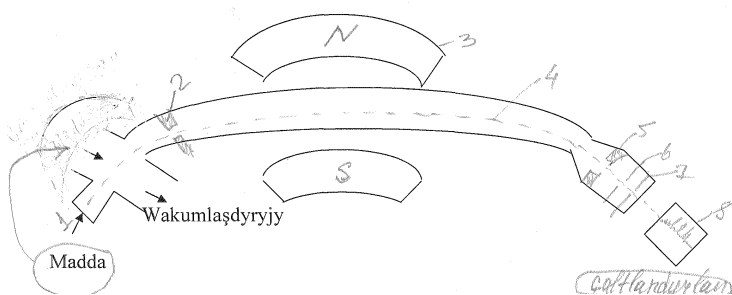
Bu usul bilen 70-80 töweregi elemendiň hil barlaglaryny  $1 \div 4$  % takyklygy bilen geçirip bolýar. Duýgurlygynyň predeli  $10^{-3}$  mkg. ml<sup>-1</sup>.

### **I. 7.1. Mass spektroskopiya usuly.**

1910-njy ylda ilkinji bolup stabul elementleriň izotoplarynyň barlygy iňlis alymy Dj.Dj. Tompson tarapyndan demonstrirlenen. Ol enjam polojitel elementleri analizirmäge niýetlenen bolupdyr. Intensiw ionlaryň mass spektrleri bolsa 1918-1919-njy ýyllarda F.U.Aston we A.D.Dempster tarapyndan alynan. Olardan sora mass spektroskopia usuly has giňişleýin ulanylyp başlanan.

### I. 7.2. Mass spektrometrleriň umumy gurluş shemasy.

Maddalaryň hilini, mukdaryny we gurluşyny öwrenmekde mass spektroskopiýa giňişleýin ulanylýar. Bu usulda ýokary wakuumda orta energiýaly elektronlar toplumy bilen barlanýan molekulalary ugry usuly bilen bölejiklere (fragmentlere, oskolaklara) bölýärler we ol bölejikler ilki magnit soňra, elektrik meýdanlaryndan geçirilip, olaryň mass spektrleri alynýarlar. (51-nji surat).



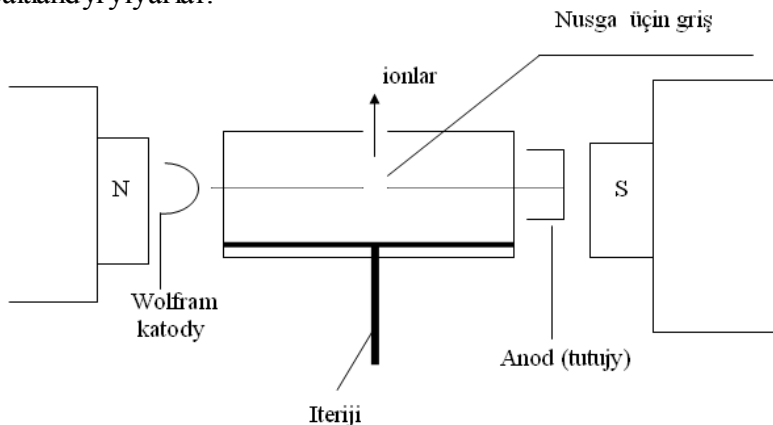
51-nji surat. Mass- spektrometriň umumy gurluş shemasy 1- çaltlandyrylan elektronlaryň çeşmesi, 2 diafragma, 3- elektromagnit, 4-ionlaryň toplumy, 5 – diafragma, 6 – ionlaryň energiýasyny güýçlendiriji plastinka, 7-güçlendiriji, 8 – ýazyjy gural.

51-nji suratdan görnüşi ýaly barlanýan madda, ýörite şprisleriň kömegi bilen ergin ýagdaýynda mass – spektrometriň bir tarapyndan wakuum ýagdaýyndaky giňişlige göýberilýärler we olara ýörite çaltlaşan elektronlar bilen urgylar edilýär. Elektronlaryň tizliklerine görä deňişli toplaýjy ukyby bolanlygy sebäpli, olaryň deňişli tizlikleri alynan maddanyň molekulasyny ionlaşdyryp barlamakda peýdalanylýar. Molekulalar ionlara dargadylandan soňra olardan bölünip aýrylan otrisatel bölejikler we elektronlar ýörite gurnalan polojitel potensialyň kömegi bilen

ionizatoryň giňşliginden çykarylýarlar. Soňra galan polojitel zaryadly bölejikler magnit meýdanyndan geçirilip, elektrik meýdanyna düşürilýärler. Olar ýörite fokuslananlaryndan soňra polojitel zaryadly bölejikler güýçlendirilip ýazyja iberilýärler hem-de deňişli mass-spektrleri alynýar.

### I. 7.3. Ionlaşdyrma usullary.

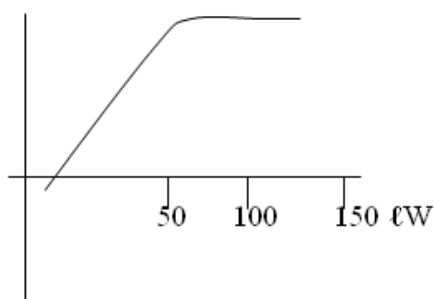
Mass spektrometrlerde elektron urgylarynyň (EU) ion çeşmesi A.D. Dempster tarapyndan peýdalanylan. Soňra ol usul köp sany awtorlar tarapyndan gowylandyrlan. Ol usulda nusganyň bugy pes basyşly ýere eltilýär we gapdalyndan çaltlandyrlan elektronlar bilen urulýarlar. (47-nji sutat). Çyzdyrlan wolfram sapajygyndan çykýan çaltlanan elektronlar 5- 100 W energiýa bilen çaltlandyrylýarlar.



52-nji surat. Elektron urguly ionlaýjy çeşmäniň gurluşy.

Magnit meýdany birnäçe ýüz Gauss bolan giňşlikden elektronyň topluny geçirilýär we ol ýerde deňişli gyşarmalara sezewar edilýärler. Soňra elektron dessesi fokusirleýji elektrodlar bilen hem gabaýarlar we deňişli gyşarmalara sezewar bolýarlar.

Ýonlaşdyryjy meýdana girýän gazyň molekulalary elektronlar bilen urulanlarynda özlerniň elektronlaryny ýitirýärler, hem-de ululy-kiçili bölejiklere bölünýärler. Netijede ol bölejikler položitel ionlara öwrülýärler we degişli fragmentlere urgularyň esasynda bölünýärler. Takmynan ionlaşdyryjydaky 10000-den bir molekula ionlaşýar. Maddalaryň molekulalarynyň dürli baglansyklarynyň barlygy sebäpli olar dürli ionlaşdyryş energiýalarda ionlaşýarlar. Köplenç sada mass – spektrometrlerdäki ionlaşdyryjylarda 50 – 100 eW deň bolan elektron energiýalary ulanylýarlar.(48-nji surat). 48-ni suratda ionlaşdyryjy toguň elektronlaryň energiýasyna baglylygy görkezilen.

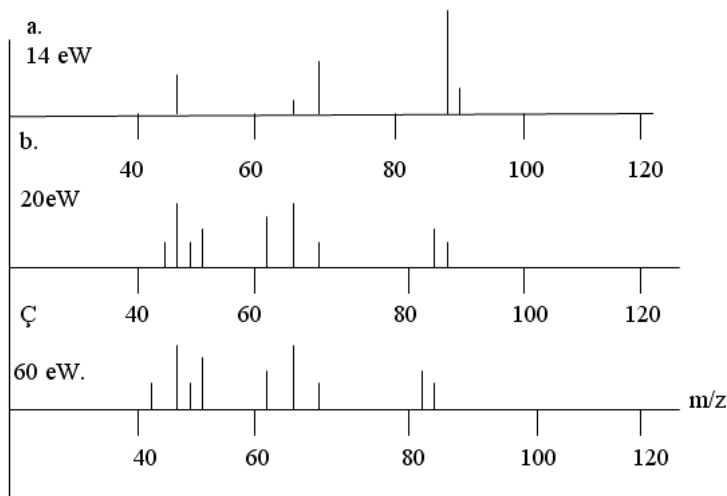


53-nji surat. Ionlaşdyryjy toguň elektronyň energiýasyna baglylygy

#### **I. 7.4. Mass spektrleriň alnyşy we peýdalanylyşy.**

Mass – spektrometrleriň barlanýan maddalaryň hilini, mukdaryny hem-de düzümini barlamakda ulanylýan dürli elektron energiýada we ionlaşan toklarda işlenýän görnüşleri öndürilýärler. Has güýçli bölüji we duýgur, ýa-da otnositel pes duýgurlykly mass – spektrometrler öndürilýärler . Sada maddalaryň düzümini barlamakda sada mass – spektrometrleri, çylşyrymly položitel maddalaryň düzümini barlamakda bolsa uly gymmat bahaly, örän duýgur, çalt, effektiv mass- spektrometrler peýdalanylýarlar.

Olardan köplenç molekularnyň massa sany 500-den kiçi bolanlary üçin niýetlenen mass – spektrometrleriň spektrlerine seredeliň. Mysal üçin, etilasetatyň mass-spektriniň elektron energiýalarynda alynanlaryna seredeliň (54-nji surat)



54-njy surat. Elektronyň energiýasyna baglylykdaky alynan etilasetatyň mass-spektr a-14 eW, b-20eW, ç-60 eW.

54-nji suratdan görnüşi ýaly elektronyň pes energiýasynda ýagny a) – 14 eW ýagdaýda mass spektrde jemi 5 signal bar, olaryň 4-si gowşak biri intensiw. 20 eW halyna bolsa ionlaşan bölejikleriň görnüşleri köpeliýärler we mass-spektrde olara degişli signallar hem, döreýärler. Suratlaky b) spektr 9 signaldan durýar. Diýmek, energiýasy 6 eW köpelende spektrdäki signallaryň sany 4-liginden 9-signala çenli ýetýärler we olaryň sany çep tarapda ýeňil bölejikleriň sanlarynyň artmagy bilen düşündirilýär. ç) spektrde b) spektre göre kän bir üýtgeşiklik ýok. Diýmek 20 eW-den 60 eW-e çenli molekuladaky bölünmeklikde özgertme az.



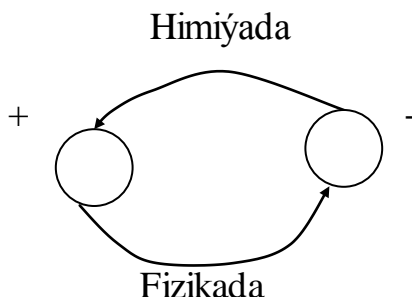
Mass-spektleriň kömegi bilen ýeňil we otnositel orta massaly molekulalary öwrenip bolýar. Haçanda molekula uly, ýagny, polimer ýada uly oligomer görnüşinde bolsa, onda olaryň baglansýyklarynyň ululygy sebäpli, hem-de spektriň barha çylşyrymlaşýandygy sebäpli olary mass-spektrokopiýa usuly bilen barlamak kyn, bu ýagdaýda olary dürli himiki, biologiki ýada fiziki usullar bilen otnositel ýeňil massaly bölejiklere geçirmeli, olary degişli toparlara bölmeli bolýar. Bu bolsa strukturany kesgitlemegiň wagtyny hem-de zähmetini artdyrýar.

## II.1. Dipol momentleriniň kesgitleniş usullary.

Dipol - polýar molekula ýa-da islendik elektrik meýdanlary gabat gelmeýän sistema. Polýuslaryň aralygyna bolsa dipolyň uzynlygy diýilýär, ol uzynlyk bolsa molekulalaryň polýarlaşma derejesini görkezýär. Dipolyň uzynlygy näçe uzyn boldygyça molekulanyň polýarlygy şonçada az diýilýär. Her bir dipolyň özüne degişli dipol momenti bar, ol wektor ululyk bolup molekulanyň elektrik

häsiýetlerini aňladýar. Dipol momendini -  $\vec{\mu}$  bilen

belgileýärler. Ol  $\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$  deň. Bu ýerde  $q$  – zarýad,  $r$  – radius wektor.



Daşyndan molekula güýçli magnit meýdany bilen täsir edip molekulany polýarlaşdyrmaklykda alynýan dipol momendine indusirlenen dipol momendi diýilýär. Haçanda otrisatel we poloitel molekulalaryň zaryady atomlarynyň arasyndaky dipol momendi hemişelik bolsa, onda oňa hemişelik dipol momendi diýilýär.

Molekulalaryň dipol momentleriniň dürli häsiýetlerini dürli agregat ýagdaýlarda barlamaklygyň dürli usullary bar. Onda maddalary elektrik, magnit we elektromagnit meýdanlarynda ýerleşdirip dürli özgermeleriň netijesinde bolup geýän hadysslaryň netijesinden dipol momentlerini kesgitlemek ulylary bar. Olar şertleýin iki topara bölünýärler. Gaz we suwuklandyrlan polýar we polýar däl ergin maddalaryň dielektrik syzyjylgyny toplamaklyga esaslanan ýagdaýyna Debaýyň usuly diýilýär.

Ikinji barlag toparlary mikrotolun spektroskopıya we molekulýar desse usuly degişli. Olardan Ştarkyň usuly, molekulýar toplumyň mikrotolkun rezonans usuly we beýlekiler degişli.

Ýokarda agzalan usullaryň içinde has giňişleýin ulanylýan usullaryň biri bolan gazlary we suwuklandyrlan polýar maddalary polýar däl eredijilerde eredip barlamak usuly degişli.

Gazlardaky dipol momendini kesgitlemek üçin Debaýyň formulasyndan peýdalanyp, ýagny

$$P = \alpha \frac{b}{T} \quad (1)$$

bu ýerde  $a = \frac{4}{3} \pi N (\epsilon_{el} + \alpha_a) = P_{el} + P_a$ .

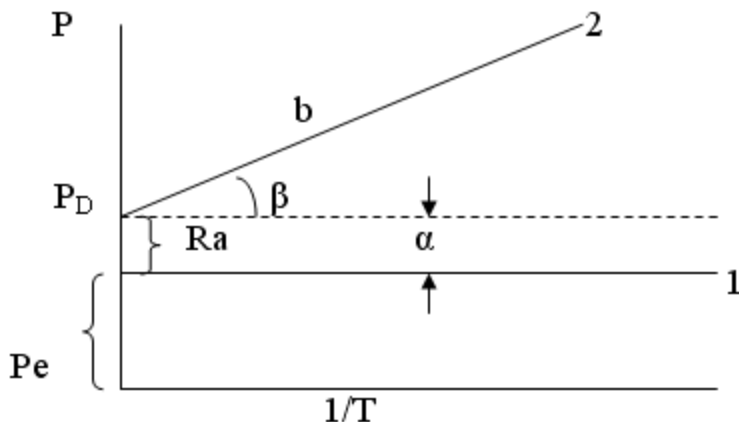
$$b = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{\epsilon} \quad (2)$$

$\epsilon_{el}$  - elektrik polýarlaşmasy,  $\alpha_a$  - atom polýarlaşmasy

$P_a = P_D = P_{el}$  ;  $P_{el} \approx 10 \div 20 P_a$   
 Görnüşi ýaly oriýentasiýalaşdyryş polýarlaşmasy  
 temperatura bagly we ol  $\frac{1}{T}$  göni funksiýadyr. Gaz  
 halndaky maddanyň hemişelik dipol momendini  
 kesgitlemek üçin, onuň dielektrik syzyjylygyny we  
 barlanýan maddanyň dürli temperaturalardaky dykzylygyny  
 kesgitleýärler. Hem-de molekulýar polýarlaşmany -  $P$  -  
 aşakdaky formula bilen kesgitleýärler :

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

bu ýerde  $\varepsilon$  - dielektrik syzyjylyk,  $M$  – molekulýar massa,  $d$  –  
 dykzylyk,  $N$  – Awogadranyň hemişeligi,  $\alpha$  – molekulanyň  
 polýarlanmasy, ol meýdanyň täsiri bilen molekuladaky  
 elektrik zaryadlaryň süýşmesini häsiýetlendirýär. Soňra  $P$ -  
 niň bahalaryny grafikde ordinata okunda ýerleşdirýärler,  
 absissada bolsa  $1/T$  bahany goýýarlar.



55-nji surat. Molekulýar polýarlaşmanyň temperatura  
 baglylygy

(55 – nji surat). Alynan göniniň tangens burçynyň ýapgytlygy  $\underline{b}$  – deň. Göniniň ekstrapolyasiýasy bolsa,  $\perp = 0$  çenli kesimde  $P_D$ . Molekulanyň dipol momendi näçe uly boldugyça, oňa degişli gyşarma burçy däl molekulalar üçin,  $b = 0$  bolanda, molekulýar polýarizasiýa temperatura bagly däl we 1-nji göni.

çyzyk  $P = f(1/T)$  absissa okuna parallel. Ýapgytlyk burçuny kesgitläp polýar molekulanyň dipol momendini aşakdaky sada deňleme bilen kesgitläp bolýar.

$$\mu = 0,01283 \sqrt{\operatorname{tg} \beta} \cdot 10^{-8} \text{ e.l. st. birl.} \quad (4)$$

Dielektrik syzyjylygy we dykzylygy mümkin boldugyça pes basyşlarda kesgitleýärler.

Suwuklyklarda erginlerde dipol momendini kesgitlemek.

Bu usula gaz fázadaky molekulalaryň dipol momendini kesgitlemek usuly gabat gelenok, sebäbi eredijiniň temperaturasynyň üýtgemegi bilen berýän effekti üýtgeýär we  $P = f(1/T)$  funksiýanyň gyşarmagyna getirýär.

Debaýyň aýtmagyna görä suwuklandyrlan erginlerdäki molekulalar edil gazlardaka meňzeş özlerini alyp barýarlar diýip düşünýärler.

Erginiň komponentleriniň häsiýetleriniň goşulyp jemleýji netijeleri berýänligi (additiwligi) sebäpli

$$P = \frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2} = \frac{4}{3} \pi (N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) \quad (5)$$

bu ýerde  $\alpha_1$  we  $\alpha_2$  degişlilikde eredijiniň we eredilen maddalaryň molekulalaryň polýarlaşmasy;  $N_1 - 1 \text{ sm}^3 -$

daky eredijiniň molekulalarynyň sany ;  $\varepsilon_{1,2}$  - erginiň statistiki dinamiki syzyjylygy.

Bu usulda molekulanyň dipol momendini -  $\mu$  bilen aňlatsak, onda

$$\mu = 0,01283 \sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T} \cdot 10^{18} \text{ eł .st. birl.} \quad (6)$$

bilen kesgitleýärler. Bu ýerde  $R_D$  – molekulýar refraksiýa. (Bu ululyklar ýörite tablissalarda berilýärler). Has takyk kesgitlemek üçin birnäçe başgada dürli formulalar ulanylýarlar.

## **II.2. Starkyň effekti boýunça dipol momentiniň kesgitlenilşi.**

Daşky elektrik meýdanynyň täsiri bilen molekulanyň spektrini üýtgedip dipol momendini kesgitlemek usulynda Starkyň effekti peýdalanylýar.

$\vec{E}$  - Hemişelik daşky elektrik meýdanyndaky  $V$  – energiýaly molekulanyň  $\vec{\mu}$  bilen  $\vec{E}$  -niň özara ýerleşişine bagly, ýagny

$$V = - \left( \vec{\mu} \vec{E} \right) \quad (7)$$

Umuman molekulanyň energiýa ýagdaýy,  $\vec{\mu}$  - wektoryň ýagny hereket mukdarynyň momendiniň wektorynyň dürli ýerleşişine görä dürli bolar.

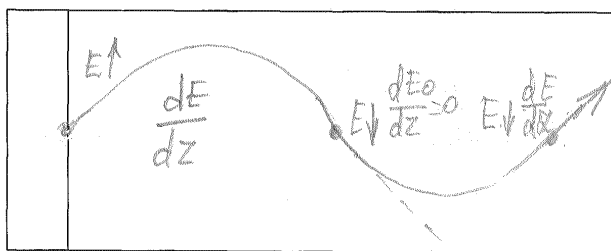
Daşky birhilli elektrik meýdanynda Starkyň effekti aýlanma derejeleriniň berýän deňişli çyzyklaryň bölünmegi görnüşinde görünýärler. Aýlanma çyzyklaryň bölünmegini ölçemek bilen dipol momendini kesgitlep bolýar. Starkyň effektini mikrotolkun spektroskopija usuly bilen kesgitleýärler.

### II.3. Molekulýar desse usuly.

Bu usulda molekulalaryň dessesi elektrik meýdanyndan geçirilende öz ugruny üýtgetmekliginiň netijesinde, alynýan ululygyň üsti bilen dipol momendini kesgitleýärler. Bu usul bilen diňe çyzykly molekulalaryň dipol molekulalary kesgitlenilýär. Dürli gyşarmak ukyply polýar molekulalar, özlerniň tizlikleri, elektrik polýarlyklary boýunça gyşarýarlar.

### II.4. Elektrik rezonans usuly.

Bu usulda polýar molekulalaryň dessesiniň iki gezek elektrik meýdanlarynyň täsirleri bilen gyşarmalaryň netijesinde alynýan informasiýalaryň netijesinde dipol momendini kesgitleýärler. 51-nji surat. Ýagny molekulalaryň dessesi ilki 1-nji hemişeligi elektrik meýdanyndan



56-nji surat. Elektrik rezonans usulynyň alnyşy.

Soňra neýtral  $E_0$  meýdandan we garşylyklaýyn gradiýenti bolan  $E_2$  meýdandan geçirilýär hem-de dessäniň ýaýramaklygynyň netijesinde alynýar. Bu usulda 1-nji

nokatdan çykan molekulalar dessesi  $\frac{dE}{dZ}$  biri – birine

garşylykly gradiýentli meýdanlardan geçenlerinden soňra ýalma derejeleri deň bolan molekulalar 2-nji nokatda gabatlaşýarlar we özlerine degişli rezonans çyzyklaryny berýärler.

## II.5. Mikrotolkun oblastynda suwuklyklaryň dipol momendini dielektrik ýitginiň kömegi bilen kesgitlemek.

Suwuklyklarda ýakyn ýerleşen molekulalaryň köp çaknyşmasy bolýanlygy sebäpli olaryň diskret aýlanma çyzyklaryny kesgitlemek kyn. Emma polýar suwuklyklaryň molekulalaryň aşa ýokary ýygylýklardaky spektri giň diapazonda ýerleşýär. Bu ýagdaý molekulalaryň elektrik meýdanynyň wektorynyň ugryna ýerleşişine we olaryň ýylylyk deňagramlylyk ýagdaýyna gaýdyp gelmekligine bagly. Siňdirmäni adaty ýagdaýlarda  $\tan \delta$  –niň üsti bilen kesgitleýärler. Bu ýerde  $\delta$  –ýitgi burçy.

Debaýyň teoriýasyna baglylykda, dipolsyz eredijilerde polýar maddalaryň suwuklandyran erginleri üçin

$$\tan \delta = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{\varepsilon} \cdot \frac{4\pi u^2 C N g}{27 k T g_o \left[ 1 + \left( \frac{g}{g_o} \right)^2 \right]} \quad (8)$$

bu ýerde  $\varepsilon$  – erginiň statistik dielektrik syzyjylygy ;  $\mu$  – polýar maddanyň molekulasyň dipol momend,  $\nu$  – sohlelenmäniň ýygylgy,  $\nu_0 = 1/2\pi r$  – siňdirmäniň maksimum ýygylgy,  $C$  – konsentrasiýasy.

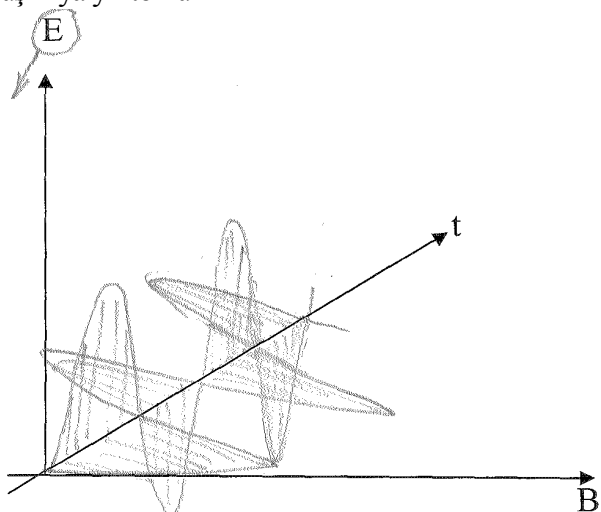
Üç we ondan hem köp ýygylklarda tangens burçyny ölçäp 8-nji deňlemäniň kömegi bilen  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\nu_0$  ululyklaryny tapyp bolýar.

#### IV. Polýarlaşma usullary.

##### IV.1. Optiki aýlanmanyň dispersiýasy (OAD)

Optiki aýlanmanyň dispersiýasy (geçilmesi) diýip polýarlaşan ýagtylygyň, tolkun uzynlygyna baglylykda, optiki aktiv gatladan geçendäki optiki aýlanmasynyň üýtgemesine aýdylýar.

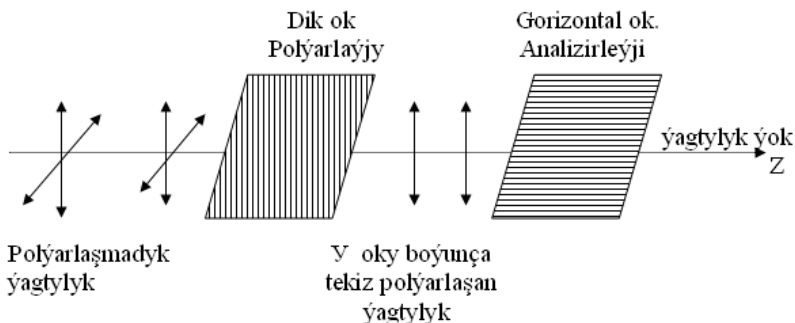
Elektromagnit şkalasynda ýerleşen islendik tolkunynyň çyzgysy aşakdaky (52-nji surat) ýaly aňladylýar. Suratdan görnüşi ýaly tolkun



57-nji surat. Elektromagnit tolkunynyň şekili.

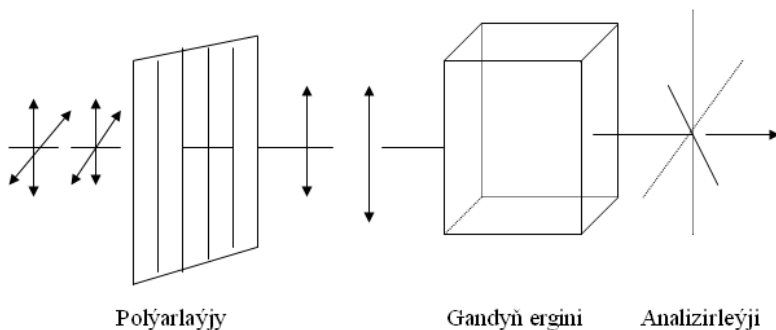


giňişlikde ýaýraýan ol polýarlaşan däl. Polýarlaşmadyk ýagtylygyň tolkunlaryny ýörite polýarlaýjylardan geçirienimizde ol polýarlaşyp billär. (58-nji surat).



58-nji surat. Atanak polýaroidleriň ýagtylygy ölçüşi.

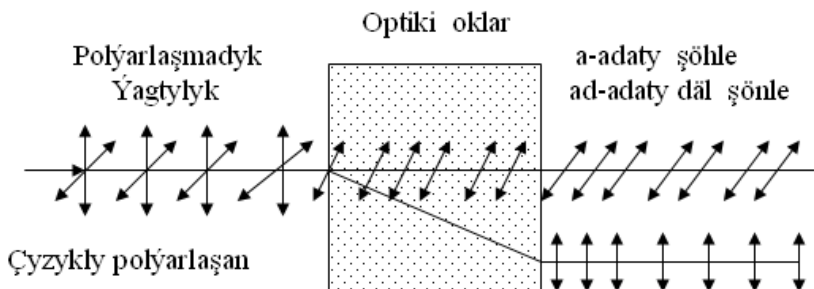
Polýarlaşmadyk ýagtylyk elektromagnit tolkunlarynyň dürli ugra ýaýraýanlary bolýarlar. Olary kristaldan bir gezek geçirip tekiz polýarlaşan ýagtylygy alyp bolýar. Soňra olary ýenede kristallardan erginlerden geçirsek onda olaryň polýarlaşma tekizligi degişli burça gyşarýarlar. Mysal üçin ýagtylygy ilki polýarizatordan soňra gandyň ergininden geçirsek (59 – nji surat), onda tekiz polýarlaşan ýagtylygyň belli bir  $\phi$  burça yşarýandygyny görýäris.



59-njy surat. Şöhläniň polýarlaýyş tekizliginiň aýlansy.

Ýagtylygyň tolkunlary polýarlaýjy erginli gapdan we analizirleýjiden geçenden soňra tutuşlygyna ýagtylyk öçenok, hatda polýarlaýjy bilen analizatoryň oklary özara  $90^\circ$  bolsalarda, sebäbi gandyň ergini ýagtylygy belli bir  $\phi$  burça gysartýar. Ýagtylygy doly öçürmek üçin analizatory  $\phi$  burça aýlamaly. Bu bolsa gandyň ergininiň ýagtylygynyň polýarlaşma tekizligini  $\phi$  burça gysardýandygyna subutnama Bolýar. Şeýle maddalara optiki aktiw diýilýär. Optiki aktiwlik molekulanyň asimmetriýasy bilen düşündirilýär. Haçanda şöhle saga aýlansa onda oňa (54-nji suratdaky ýaly) saga aýlaýjy diýilýär, egerde çepe aýlasa onda oňa çepe aýlaýjy diýilýär. Gant, dekstroza, d – glýukoza saga aýlaýjy, köp aminokislotalar we beloklar – çepe aýlaýjy maddalardyr.

Optiki anizotropiýa şöhle döwürlesine we dihroizma getirýär. Käbir kristallaryň optiki oklarynyň aýratynlaşan ugurlary bolýarlar. Ýagtylyk olaryň optiki okuna gabatlaşyp düşende, onda hiç hili anomal hadysa aňylanok. Haçanda ýagtylyk kristalyň optiki okuna belli bir burç bilen düşse, onda şöhle adaty we adaty däl diýip hasaplanýan iki topara bölünýär (60-njy surat).



60-njy surat. Polýarlaşmadyk şöhläniň adaty däl şöhlelere bölünişi

Adaty şöhle kristaldan geçende döwürlän geçýär (a), adaty däl şöhle bolsa kristaldan geçende belli bir  $\theta$ -burça gýşarýar (ad). Kristaldan geçenden soňra adaty şöhre adaty şöhle hem öňki ýaýraýyş ugryna ýaýraýan, emma adaty däl şöhle weli kristalyň içine girende ( $+\theta$ ) üýtgeşe, çykanda bolsa ( $-\theta$ ) gýşaryp öňki ugruny dowam edýär.

Bu usul bilen maddalaryň optiki aýlanma okuny tapyp olaryň düzümi hakynda maglumatlary alyp bolýar.

### III.2. Optiki aýlanmanyň dihiroizmi.

Dihroizm – grekçe di – iki, chroma – renk – diýmek. Aýlanma dihiroizmi diýip bolsa saga we çepi aýlanma polýarizasiýaly iki şöhläniň madda tarapyndan dürli siňdirilmegine aýdylyar. Egerde degişlilikde saga we çepi aýlanma polýarlygy bolan şöhläniň ekstinksiýanyň (latynçadan – extinctio – öçürme, ýagny ýagtylyk akymynyň maddadan geçende gowşamagy) molýar koeffisiýentiniň  $\epsilon_s$  we  $\epsilon_\phi$  bilen belgilesek onda

$$I_s = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_\phi \cdot c \cdot d} \quad \text{we} \quad I_\phi = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_s \cdot c \cdot d}$$

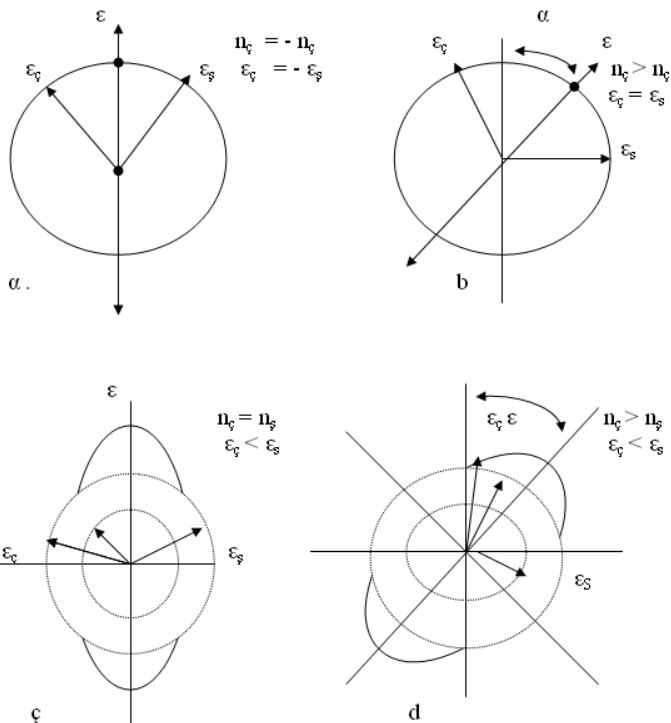
Optiki aktiw sredada  $\epsilon_s \neq \epsilon_\phi$ . Şu sebäplere görä çyzykly polýarlaşan ýagtylyk optiki aktiw maddadan

geçende diňe bir polýarlaşma tekizliginiň aýlanmasy bolman, aýlanma dihroizmi hem bolýar. Netijede optiki aktiw maddadan geçen ýagtylyk elliptik polýarlaşan bolýar.

Egerde  $\varepsilon_s < \varepsilon_\varphi$  (56-njy surat)  $\rightarrow$   $\rightarrow$   $\varepsilon_s$  we  $\varepsilon_\varphi$  - iň aýlanma ýygtylyklary birmeňzeş, ýöne ugurlary dürli, onda jemleýji şöhläniň maksimal amplitudasy  $\varepsilon_s + \varepsilon_\varphi$ , minimal amplituda

$\varepsilon_s - \varepsilon_\varphi$  deň.

Optiki usullaryň içinde optiki aýlanmanyň dihroizminiň ulanylmagy bilen dürli usullar peýdalanylyp bilinerler. Mysal üçin 56 – njy suratdan görnüşi ýaly tolkunlar ikä bölünip, olaryň her haýsy bir tarapa ugrugyp, soňra hem goşulanlarynda



61-njy surat. Elipsililigiň döremek shemasy.  $a$  - çyzykly polýarlaşan şöhle  $X$  okuň ugryna ,  
 $b$  - çyzykly polýarlaşan şöhle optiki aktiw maddadan aýlanma dihiroizmsiz

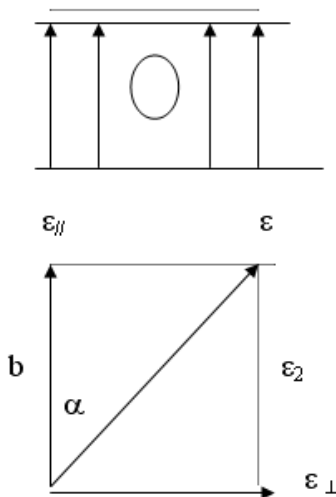
geçenden soňra.

$\zeta$  -  $X$  - okuň ugrunda elliptik polýarlaşan

$d$  - elliptik polýarlaşan şöhle optiki aktiw maddany aýlanma dihiroizmi bilen geçenden soňra elliptik forma eýe bolup, barlanýan maddanyň polýarlaşdyryjy we ika bölüji häsiýetleriniň üsti haddanyň hili hakynda belli bir maglumatlary berýär.

### III.3. Kerriň effekti.

Goýulan daşky birhilli ýokary naprýženiýeli elektrik meýdana görä perpendikulýar ýaýraýan çyzykly monohromatik polýarlaşan şöhle izotrop maddadan geçende iki şöhlä döwürmeklik häsiýetine eýe. Bu hadysa 1875 ý. dury izotrop madda bolan aýnadan hem-de suwuklyklar bilen Kerr tarapyndan geçirilen eksperimentlerde anyklanan. Bu hadysa 1930-njy ýylda gazlarda we buglarda öwrenilipdir. Diýmek Kerriň bu effekti elektrooptiki hadysa. Haçanda izotrop madda güýçli elektrik meýdanynda ýerleşdirilende ondaky atomdyr-molekulalar belli bir optiki aktiwligi alýar we oňa şöhle düşende ol çyzykly polýarlaşan ikä bölünýär, olaryň biri goýulan maddanyň ugruna  $\epsilon_H$  beýlekisi bolsa oňa perpendikulýar  $\epsilon_{\perp}$  ýerleşýärler. Düşýän şöhläni bolsa  $45^\circ$  bilen ugrukdyrýarlar. (62-nji surat)



62-nji surat.  $\alpha$ . Birhilli elektrik meýdanynda -  $\epsilon$ . Maddalaryň emeli anizotropiýasy. Molekulanyň

Ornaşyşy. B  $\alpha$ . –  $45^\circ$  burç bilen düşýän çyzykly polýarlaşan şöhläniň  $\varepsilon_{//}$  we  $\varepsilon_{\perp}$  iki sany şöhlelere görmüşinde görkezilşi. Adaty ýagdaýlarda  $\varepsilon_2$  - düşýän şöhläni  $45^\circ$  bilen  $\varepsilon_{//}$   $\varepsilon$  düşürýärler.  $\varepsilon_{//}$  we  $\varepsilon_{\perp}$  şöhleleriň döwürleme görkezijileri bir birlerinden madda anizotrop ýagdaýda bolanda tapawutlanýarlar, ýagny  $\eta_{//} \neq \eta_{\perp}$ . Maddadan geçenden soňra Kerrin şöhleleri.  $\varepsilon_{//}$  we  $\varepsilon_{\perp-y}$  aşakdakylar ýaly ýazyp bolýar.

$$\varepsilon_{//} = \frac{\varepsilon_o}{\sqrt{2}} \cos \omega \left( t - \frac{\ell}{c} n_{//} \right),$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\varepsilon_o}{\sqrt{2}} \cos \omega \left( t - \frac{\ell}{c} n_{\perp} \right)$$

bu ýerde  $\varepsilon_o$  – amplituda,  $\omega = 2 \pi \nu$ ,  $\ell$  - Kerrin öýjügiň uzynlygy,  $c$  – ýagtylyk tizligi. Iki şöhläniň tapawudy

$$\nu = \omega \frac{1}{c} (\eta_{//} - \eta_{\perp}) = \frac{2\pi}{\lambda} \ell (\eta_{//} - \eta_{\perp}).$$

Iki şöhläniň goşulmagy  $\varepsilon_{//}$   $\varepsilon_{\perp}$  elliptik şöhle bolýar:

1. Haçanda fazalaryň tapawudy nula deň bolsa, onda çyzykly polýarlaşan şöhle.
2. Iki çyzykly polýarlaşan şöhleler bir birlerine perpendikulýar

tekizliklerde ýerleşip goşulanda amplitudalary deň, we fazalaryň tapawudy  $\frac{\pi}{2}$  deň bolsa, onda aýlanma polýarlaşmaly şöhle alyars.

3. Ortaky has umumy ýagdaý bolsa elliptik polýarizasiýa şöhläniň elliptikligi, ondaky fazalaryň  $\varphi$  tapawudy bilen kesgitlenilýär.

Kerriň hadysasy Kerriň kanyny bilen hil taýdan aňladylýar.

$$\frac{2\pi}{\lambda} \ell (\eta_{//} - \eta_{\perp}) = 2\pi B \ell \varepsilon \frac{2}{z} \text{ ya - da } \Delta\eta = \eta_{//} - \eta_{\perp} = \lambda B \varepsilon_z^2.$$

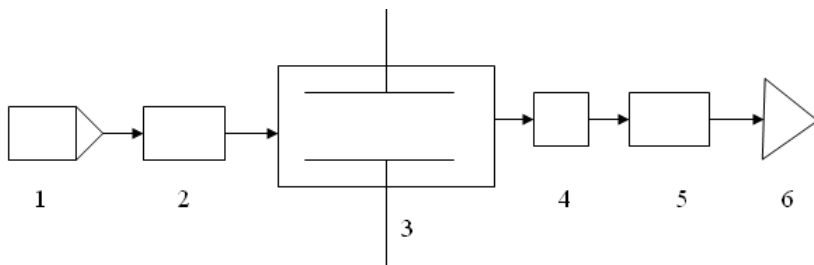
bu ýerde B – Kerriň hremişeligi, ol her bir madda üçin berlen temperaturada we tolkun uzylygyndaky ululyk.

Optiki eksperimentlerde  $\eta_{//} - \eta_{\perp}$  tapawudy kesgitlenýärler. B-niň ululygy položitel we otrisatel bolup bilýär. B suwuklyklar üçin, gazlardaka görä has köp. Kerriň hemişeligi - K tolkun uzynlygyna bagly. Şu sebäplere görä ýeňillik üçin  $K = B \frac{\lambda}{\eta}$  ululygy çykarýarlar. Sebäbi

$$B = \Delta\eta / \lambda \varepsilon_z^2, \text{ onda } K = \frac{\eta_{//} - \eta_{\perp}}{\eta \varepsilon_z^2} = \frac{\Delta\eta}{\varepsilon_z^2}.$$

bu ýerde B we K ululyklar molekulanyň elektrik polýarlaşmasyna we onuň anizotropiýasyna, hem-de dipol momendine bagly. Amaly usulyň umumy shemasy 63-nji suratda getirler.





63-nji surat. Kerriň effektiniň alnysynyň umumy shemasy.

Bu ýerde 1 – lazer şöhlesi; 2 polýarlaýjy, 3 – Kerriň öýjügi, çärýektolkunly plastina, 5 – analizleyji, 6- detektor.

Ýagtylygyň çeşmesi bolup 589 nm – natriý ýada 546 nm – rtut lampalary, ýada lazerler peýdalanylýarlar. Ol şöhleler polýarlaýjy  $45^\circ$  burç bilen şöhläni Kerriň öýjüginä düşürýärler. Kerriň öýjüginde 15 –50 kw/sm elektrik meýdany döredilýär. Obkladkalaryň aralygy 2 – 3 mm. Bolanda 10 – 15 kw naprýaženiýe goýulýar. Suwuklyklar üçin öýjügiň uzynlygy 10 – 25 sm, gazlar we buglar üçin 1 – 1,5 metre çenli.

Şöhle Kerriň öýjüginde geçenden soňra eliptik formada bolýar.

$\varepsilon //$  -  $\varepsilon \perp$  şöhleler bir-birinden  $\varphi$  burç boýunça tapawutlanýarlar. Bu tapawutlanmalar bolsa gerekli informasiýany almaklyga ýardam berýärler. Bu usul bilen anizotropiýany, molekulanyň konfigurasiýasyny, konformasiýasyny we olaryň içki aýlanmalaryny kesgitläp bolýar.

### III.4. Faradeýiň effekti.

1845-nji ýylda M.Faradeý magnit meýdanynyň ýagtylygyň maddadan geçişine täsirini açypdyr.

Magnit meýdannda ýerleşen dury optiki aktiw däl madda ondaky maddanyň ugruna çyzykly polýarlaşan

ýagtylyk şöhlesi täsir etse, onda şöhläniň polýarlaşma tekizligi üýtgeýär. Bu hadysa magnit meýdanynda ýerleşen izotrop madda daşyndan degişli ýagtylyk şöhlesi täsir edende maddanyň optiki aktiwligi ýüze çykýar we madda anizotrop häsiýete eýe bolýar.

Analizatoryň kömegi bilen polýarlaşma tekizliginiň aýlanma burçuny ýokary takyklyk bilen, ýagny takmynan  $10^{-3}$  grad, kesgitläp bolýar.

1854-nji ýylda Wýorde polýarlaşma tekizliginiň aýlanmasy üçin aşakdaky deňligi ýazan

$$\alpha = V(\lambda, T) d B$$

bu ýerde  $V(\lambda, T)$  - Wýordäniň hemişeligi, ol  $\ell$  tolkun uzynlygyna we  $T$  – temperatura bagly ulylyk.

$d$  – kýuwetanyň uzynlygy,  $B$  – magnit meýdanynyň induksiýa moduly,  $\alpha - \cos \theta$  proporsional, bu ýerde  $\theta$  – ýagtylygyň ýaýrama ugry bilen magnit meýdanynyň ugurlarynyň arasyndaky burç. Adaty ýagdaýlarda  $\theta = 0$ .

$$\alpha = \alpha_{\text{erediji}} + \alpha_{\text{eredilen madda}}.$$

Mol madda üçin arassa maddanyň molýar aýlanmasy diýen ulylyk girizilen.

$$V_m = \frac{V}{\rho} M = \frac{\alpha}{d \cdot B \cdot \rho} \cdot M$$

ýa-da erginler üçin

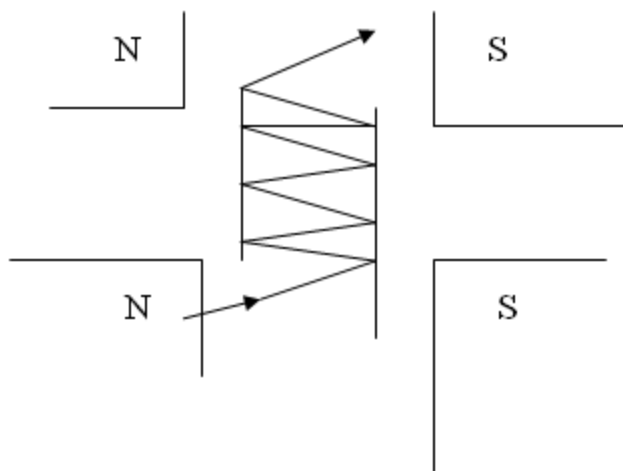
$$V_m = \frac{V}{C} = \frac{\alpha}{C \cdot d \cdot B};$$

bu ýerde  $P$  – maddanyň dyklyzlygy.

Faradeýiň effekti dury maddalar üçin umumy .

Optiki aktiw maddalar üçin aýlanma burçy iki ululygyň jemi : Optiki aktiw maddanyň polýarlaşma tekizliginiň aýlanma burçundan we çyzykly polýarlaşan ýagtylygyň Faradeýiň düzgüni esasynda aýlanma burçundan durýar.

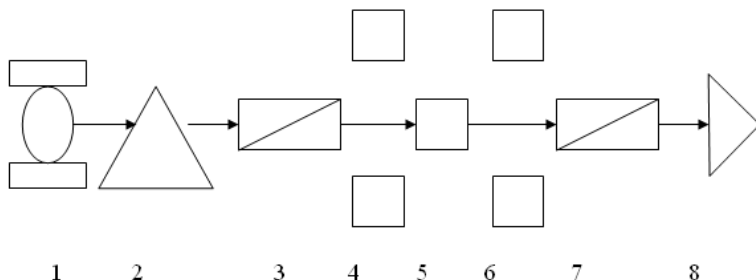
Wýordäniň hemişeligi örän kiçi ulylyk, ýagny onuň san bahasy bolýar. Ferromagnit metallar üçin onuň ululygy gradiusa we köpe ýetip biler. Köplenç haçanda Na-niň D çyzyklary täsir etdirlende maddalaryň aýlanma tekizligi çepä, Käbir paramagnit maddalaryň polýarlaşma tekizliginiň aýlanmasy saga. Wýordäniň dñlemesinde  $\alpha = B$  ugra bagly, emme ýagtylygyň ugruna bagly däl, şu sebäplere görä hem köp dürli hereketli kýuwetalar ulanylýarlar. (64-nji surat).



64 – nji surat. Faradeýiň effekti boýunça köp dürli hereketli kýuwetalaryň ulanylyşy.

Ýagtylygyň şöhlesi çepden saga ýaýranda ýagtylygyň ugruna bolup, tersine hereketlenede bolsa onuň garşysyna, B – meýdanyň ugryna we garşysyna hereketlenende bolsa burç artýar we  $2\alpha$  -deň bolýar. Şeýlelikde köp gezek geçmeklik bilen  $\alpha$  - burçy 10 – burça gradiuslara çenli artdyryp bolýar.

Analizleýji polýarimetriň blok shemasy 60-njy suratda görkezilen çyzgydaky ýaly umumy bolklardan durýar :



65-njy surat. Faradeýiň effektini synlamak üçin shema.

1-lampa, 2-prizma, 3-polýarlaýjy, 4-magnit polýusy, 5-barlanýan madda, 6-magnit polýusy, 7-polýarlaýjy, 8-kabul ediji.

Suratdaky ýagtylyk çeşmesi bolup rtut lampasy ulanylyp biliner. Monohromatordan şöhle geçende, şöhläniň kesgitli bir  $\lambda$  tolkun uzynlygy çykýar. Polýarlaýjy bolsa çyzykly polýarlaşan şöhläni formullirleýär. Ol şöhle bolsa magnit polýuslarynyň aralygyndaky yşa ugrukdyrylýar, onuň oky B magnit meýdanynyň okunyň ugry bilen gabat gelýär. Köplenç göýjenmesi ! Tesla deň bolan magnit meýdany peýdalanylýar, olaryň birhilliligi yşyň diametri 7 sm. bolanda  $10^{-9}$  T/sm – çenli ýetýär. Polýarlaýjy kýuwetanyň uzynlygy takmynan 3 sm töweregi we göwürümi takmynan  $\sim 2$  sm. Temperaturany hemişelik saklamak üçin degişli termostatlar peýdalanylýar.

Kýuwetadan geçen şöhläniň özgermeleri analizleýjide barlanylýar we soňra ölçeýjilere iberilýär. Alynan burç özgermeleriniň üsti bilen maddanyň düzümi hakyndaky degişli informasiýalary alyars.

Burç alamaty tolkun uzynlygyna hem bagly. Optiki aýlanmanyň magnit dispersiýasy (OAMD), ýagny  $x = \alpha(\lambda)$  ýa-da  $\alpha = \alpha(v)$ . Sag we çep aýlanma polýaşmasyny ýagny  $\Delta \varepsilon(v) = \varepsilon_e(v) - \varepsilon_r(v)$  hem öwrenip bolýar muňa bolsa magnit aýlanma dihroizmi (MAD) diýilýär. Soňky usul bilen elektron geçişleriň üsti bilen kompleks birleşmeleri we organiki däl maddalary nuklein turşusyny polinukleitidleri we beýlekileri öwrenip bolýar.

Duýgur, Faradeýiň effekteine esaslanan, awtomatlaşdyrılan enjamlar suwuklyklaryň hilini we mukdaryny kesgitlemekde ulanylýarlar.

## **IV. Elektrik usullar.**

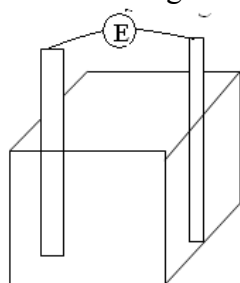
### **IV. 1. Potensiometriýa.**

Potensiometrik barlag diýip elektrotermik reaksiýa gatnaşan aktiw komponentlerini we elektrodlardaky potensiallaryň arasyndaky baglanyşygynyň esasynda geçirilýän hil barlaglaryna aýdylýar.

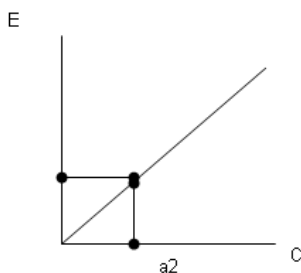
Potensiometrik usullar easan iki topara bölünýärler. Olaryň birine göni potensiometriýa, ikinjisine bolsa ýan potensiometriýa ýada potensiometrik titirmek usullary diýilýär.

Göni potensiometriýada barlanylýan maddanyň ergininiň içine degişli indikatorlaýjy elektrody salyp, onuň potensialyny deňeşdirilýän (adaty ýagdaýlarda hlörly kümüş) elektrodyňka göre ölçeýärler. Soňra ýörite düzülen  $E = f(p_c)$  ( $c$  – barlanýan ionyň standart erginlerdäki konsentrasiýasy) grafikden peýdalanyپ konsentrasiýany tapýarlar.

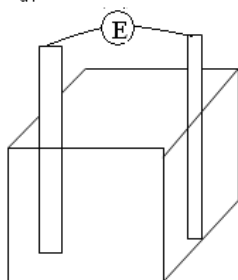
Birinji, ýagny göni potensiometriýa usulynda esasan barlanylýan madda-da himiki reaksiýa geçenok, ýagny madda deňagramly ýagdaýda (60-njy surat). Barlanylýan maddanyň içne iki sany elektrody salýarlar. Olaryň biri indikator plastinkasy (elektrody), ol elektrody köplenç hlor kümüş elektrody bilen deňeşdirip barlaýarlar. Barlaglary geçirmek üçin ilki kolibirleýji  $E = f(c)$  grafigi düzýärler. Soňra grafikden peýdalanyp, maddanyň



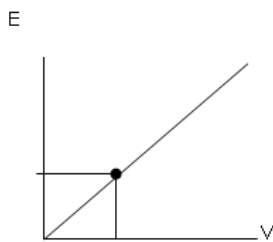
a1



a2



b1



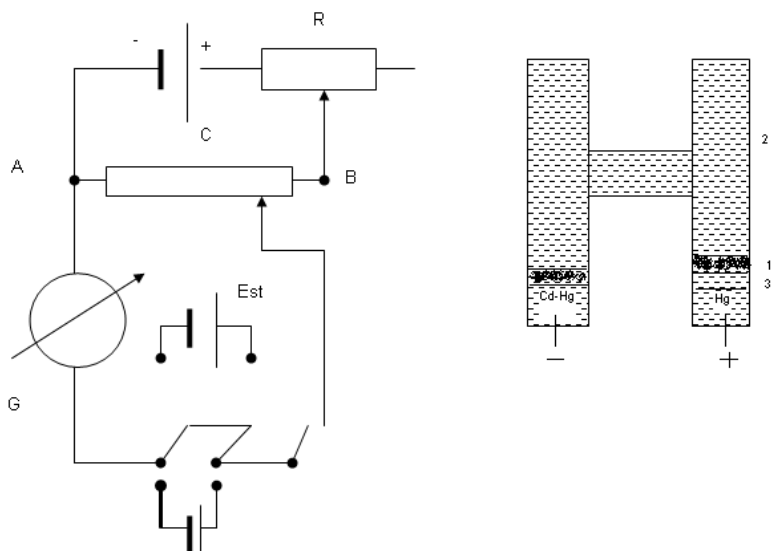
b2

66-njy surat. Potensirleme usullary.  $\alpha_1$   $\alpha_2$  we göni potensiometrlеме.

b1 we b 2 ýan (titrlеме) potensiometrlеме. Bu ýerde  $E$  – potensialy,  $c$  – maddanyň konsentrasiýasy,  $V$  – titrlemek üçin sarp edilen maddanyň göwrümi.

konsentrasiýasynyň goýulan potensiala baglylykda barlanylýan ergindäki kesgitlenilmeli ionyň konsentrasiýasyny kesgitleýärler.

Ýan (titrometri) usulda bolsa barlanýan maddanyň üstüne başga bir maddany goşmak bilen titrläp, deňişli gurnalán grafikden (61-nji B1 we B2 suratlar) peýdalanylýp sarp edilen titrleýji maddanyň sarp edilen göwrümüne görä hasaplaýar. Potensialy ölçemek. 1841-nji ýylda potensialy ölçemek üçin Poggendorfyň hödürleň enjamyna potensimetr diýip at beripdirler. (61-nji surat)



67-nji surat. α Potensimetriň shemasy. AB – naprýaženiýäni çyzykly bölüji, C – taýýan birleşme (kontakt), AB-ni kolibrlemek üçin garşylyk, E stand, ýada  $E_x$  şöhlelenýän goşa ikipolyusly açar, K – gysga wagtlaýyn birleşdirmek üçin telegraf açary b. Wistonyň elementi, 1 –  $\text{Cd SO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$  kristal,

2. –  $\text{Gd SO}_4$  doýgun ergin. 3 –  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -iň gatlagy.

Çyzgynyň ýokarsynda tok hemişe akyp dur. Ol A we B nokatlaryň arasynda naprýaženiýanyň gaçmagyna getirýär.

Haçanda shemada  $E_{AC} = E_x$  bolsa, ýada  $E_{AC} = E_s A$  konturyň aşaky böleginden tok akanok. Shemadan görnüşi ýaly shemanyň aşaky tarapynda hem-ä  $E_{st}$  hem-de  $E_x$  – lary . açary geçirmek bilen  $E_x$  – y aşyryp bilýäris.  $E_{st} = E_x$  – lygy sebäpli  $E_x$  – y kesgitlemek üçin  $E_{st}$  - potensialyny bilmeklik ýeterlik. Bu halda  $\ell_{Acx}$  w  $\ell_{Acxt}$  ölçemeli.

Ylaýyklyk üçin şkalany woltlarda kolibrleýärler. Standart element hökmünde belli elektrik hereketlendiriji güýji (EHG) bolan Wistonyň elemendi ulanylýar.

Şkalany kalibrlemek üçin  $A_c$  kömego bilen Wistonyň elemendini sepe çatýarlar we taýyjy C taýgyç birleşdirijiniň kömegi bilen galwanometriň görkezmesini 1,0183 W goýýarlar. Tebigat açaryny Taç-gysga wagtlaýyn açyp ýapmak bilen R – garşylygy regulirleýärler, ýagny shemanyň aşagynda tok alymy bolmaz ýaly edýärler. Şulardan soň  $E_x$  -y ölçemeklige girişýärler. Onuň üçin Aç -  $E_x$  –e geçirýärler. Taç açyp-ýapmak bilen shemanyň aşagynda tok akymynyň nola deň bolmagyny gazanýarlar. AC x – şkala woltlarda graduorlenenligi sebäpli, onuň garşylygyny ýazaýmak galýar.

Galwanometr näçe az togy ölçäp bilýän bolsa ol şonçada takyk işleýär. Ýokary garşylykly öýjükleriň potensialyny ölçemek üçin elektron güýçlendirijiler peýdalanylýar, olara pH – metrler, ýa-da ionometrler dýilýär. Olaryň kömegi bilen potensialary çalt we takyk ölçeyärler. Olaryň şkalalary milli woltlarda (mW) we pH-nyň birliklerinde kalibrlenen. Abzallara indikator elementleriň toplумы (platinadan, aýnadan) we deňeşdiriliş elektrodлары (kalomelden, hlorly kümüşden) görnüşleri goşulýarlar.

Indikator elektrodлар metallardan we membrana (ion saýlaýjy) elektrodlardan ýasalýarlar. Metallik elektrodлар üçin elektron geçirijilik, membranлар üçin bolsa – ion häsiýetler mynasyp.



Metal elektrodlar aktiw we inert görmüşlerden durýarlar. Aktiw metal elektrodлары Ag, Cu, Cd, Pb ýaly okislenme – gaýtarma ýarymtäsirleşmeli. Bulara I - nji häsiýetli elektrodлар diýilýärler. II – nji häsiýetli elektrodлар ýaramaz ereýän birleşmeleri emele getirýärler. Olar deňeşdirilme elektrodлары bolup hyzmat edýärler.

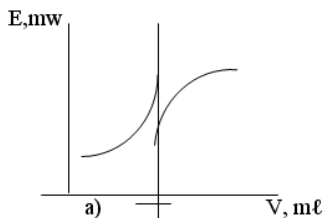
Inert metallik elektrodлар atlyndan ýada platinadan ýasalyarlar.

Ion selektiw elektrodларыň esasy bölegini ýarymaralaşyýy membrana tutýar. Ol ýuka plýonka bolup elektrodyň içki tarapyndaky ergini, elektrodyň daşyndaky barlanýan erginden bölýär, hem-de özünden ionларыň diňe bir (kationлары ýada anionлары) göýbermek ukyby bar. Köplenç halatlarda bu membranalar diňe bir hilli ionлары göýberip ýanyndaky başga şolar ýaly zarýady ionлары göýberýärler. Mysal üçin diňe  $\text{Na}^+$  - iony üçin plastinkany taýýarlaýarlar.

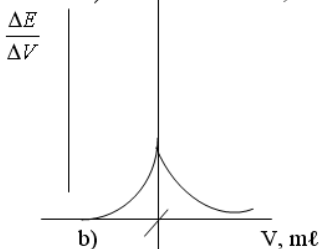
**Potensiometrik titlemek.** Bu usulda erginiň düzümi bilen indikator elektrodyň deňagramly potensialynyň bilen arabaglanşygyna seredilýär. Elektrodyň potensialyny ölçäp her porsiyadan soňky goşulan titirleýji bilen maddanyň arasyndaky titlemek döwründe bolup geçýän himiki reaksiýa seredilýär we alynan egri boýunça ahyrky nokady tapýarys.

$$E, \text{mw} = f(V, \text{ml}). \quad \Delta E / \Delta V = f(V, \text{ml}), \quad \frac{\Delta E}{\Delta V^2} = f(V, \text{ml})$$

(68-nji surat). Egerde titlemäni el bilen ýerine ýetirseler, onda alynan netijeleri ýokarda görkezilen baglanşyklar boýunça, ýagny aşakdaky ýaly:

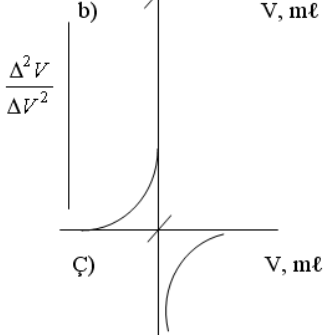


V, mℓ.	E, mV	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$



görmüşinde yazırlar we potensiometrík

titlemek bilen kesgitleyärler. Sada görüŝ bilen geçirilyän titlemek usullaryndan potensiometrík titlemek, has amatly, onuň bilen reňkli dury däl maddalary we beýlekileri hem kesgitläp bolýar.



68-nji surat. Ahyrky titleme nokadynyň grafiki usul bilen tapylşy.

## IV.2. Kulonometriýa.

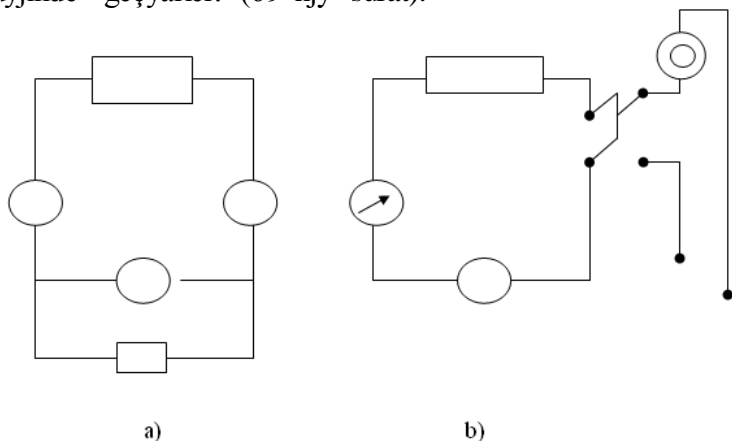
Kulonometriýa usulynda barlanýan maddany elektrik özeleşdirmelerine okislenmä ýa-da dartyлма mejbur edýärler we sarp edilen elektrik mukdary netjesinde kesgitleyärler. Faradeýiň kanunyna görä reaksiýa gatnaşan maddanyň mukdary elektrolitik öýjükden geçen elektrigiň mukdaryna göni proporsional.

$$m = \frac{QM}{nF} \quad (1)$$

Bu ýerde  $m$  –elektrigň täsiri bilen dörän maddanyň massasy ( $q$ ) ;  $Q$  - elektrik mukdary ( $K\ell$ ) ;  $M$  - kesgitlenilýän maddanyň molýar massasy,  $F$  – Faradeýiň sany (96487  $K\ell$ ) ;  $n$  – elektrohimiiki reaksiýa gatnaşan elektronlaryň sany.

Kesgitlenilmeli maddanyň gözlenilýän mukdaryny barlanylýan erginiň üstünden reaksiýa gutaryança geçen elektrik mukdaryny ölçemek bilen ýokardaky formula goýup tapýarlar. Bu ýagdaýda reaksiýa diňe 100 % elektrik mukdarynyň täsiri bilen amala aşyrylýan bolmaly.

Kilonometrik öýjükde elektrolizi hemişelik toguň täsiri bilen (galwanostatiki kulonometriýa), ýada hemişelik potensiallyň (potensiostatik kulonometriýa) täsiri bilena amala aşyryp bolýar. Kulonometriýanyň usulyýetinde göni we ýan kulonometriýa (kulonometrik titrlemek) ýalylardan durýarlar. Göni kulonometrikýany işçi elektrodyň hemişelik potensialynda , kulonometrik titrlemegi bolsa hemişelik tok güýjünde geçýärler. (69-njy surat).



69-nji surat. Kulonometrik barlag usullary. a) Potensiostatik kulonometriýanyň gurallarynyň prinsipial shemasy. 1 – öýjük,

2 – potensiostat ; 3 – woltmetr, 4 – ampermetr, 5 – elektrik mukdaryny ölçmek üçin gural. b) Galwanostatik kulonometriýanyň (kulonometrik titrlmek) guralynyň prinsipsipial shemasy. 1 öýjük; 2 – hemişelik toguň çeşmesi ; 3 – ampermetr ; 4 – elektrochronometri birleşdirmek üçin açar ; 5 – elektrochronometr.

68-nji a) suratda 1-nji açary birleşdirip elektrolizi tä elektrotnda barlanýan maddanyň elektrikoözgermeleri gutarýança dowam edýärler, ýagny 4-nji ampermetrde tok güýji minimuma gelyança dowam edýärler. Geçen elektrik mukdaryny 5-nji ölçýjiniň kömegi bilen amala aşyrylýar.

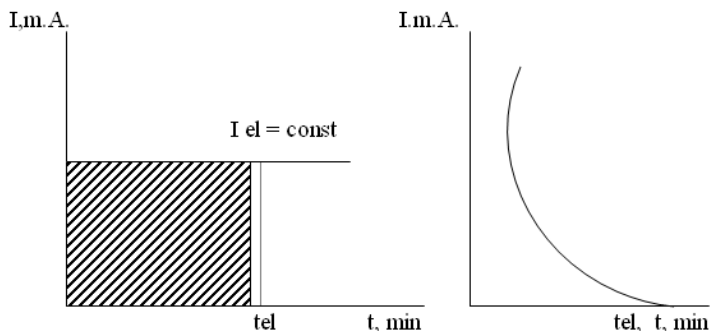
Kulonometrik titrlmekde 63 b) shemany peýdalanýarlar. 1-nji kulonometrik öýjügi 2-nji çeşmä çatýarlar, ol bolsa toguň berlen ulylygyny akdyrýar. Toguň güýjini 3-nji ampermetriň kömegi bilen barýarlar. Elektroliz wagtyny 5-nji elektrochronometriň kömegi bilen amala aşyrylýar.

Elektrik mukdarynyň ölçenişinde kulon (Kℓ) we faradeý (F) hyzmat edýär. Kulon – bu 1 sekuntda 1 Amper, ýagny  $1\text{ Kℓ} = 1\text{ A.s}$ . Faradeý bu elektrik mukdary bolup 1 mol ekwiwalent madda-da elektrohimiýa özgerme döredýär. 1. Faradeý =  $6.02 \cdot 10^{23}$  elektron, ýa-da 96487 Kℓ (Kulon).

Egerde elektrolizi hemişelik güýçli tokda amala aşyryan bolsalar, onda :

$$Q = I_{el} \cdot t_{el}$$

bu ýerde  $t$  – elektroliziň wagty,  $I$  – tok güýji.



70-nji surat. A) Hemişelik tok güýjinde elektrik mukdaryny kesgitlemek. (Kulonometrik titrlmek). B) Göni kulonometr usuly bilen elektrik mukdaryny kesgitlemek.

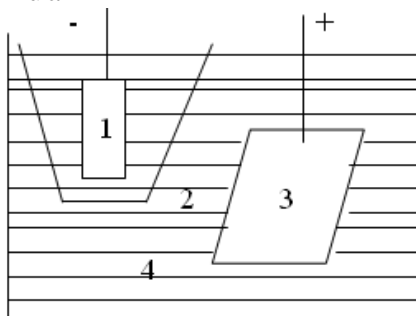
70-nji suratda görkezilen B) çyzgyda göni kulonometrlemekde elektrodlardaky işçi potensial hemişelik saklanylýar. Elektrohimiýa reaksiýanyň geçmegi bilen tok güýji azalýar we elektrik mukdary aşakdaky ýaly ýazylyar:

$$Q = \int_0^t I dt$$

deň, ýada çyzgydaky egriniň esasyndaky çyzyklanan meýdana deň, ony integrirläp tapýarlar.

Ýörite ulanylýan kulonometrlər (71-nji surat) içi elektrolitli gapdan, platina katordan, 2- düýbi syzgyçly aýna 1-tigelden, 3-kümiş anoddan, 4-erginden durýar.

Kulonometrde sarp edilen elektrik mukdaryny (1) –nji formula seret.



71-nji surat. Kümüş kulonometr

$$Q = \frac{m \cdot n \cdot F}{M}$$

1 - Platinadan katot, 2 - düybi çyzgyçly, 3 - kümüş anod, 4 – ergin (meselem kümüşň nitrady) bu ýerde  $m$  – elektrohimiýa özgeren maddanyň massasy,  $M$  – maddanyň molekulýar, atom ýada gaz massalary.  $Q$  – elektrik mukdary,  $n$  – elektrolitiki reaksiýa gatnaşan elektronlaryň sany,  $F$  – Faradeýiň sany ( $\sim 96500$  K) bu 1 g –ekw maddany elektrohimiýa özgertmeklige gerek bolan elektrik mukdary bilen kesgitlenilýär. Emele gelen metallar katoda toplanýarlar, olar gowşak ýelmeşen pyşyrdawuk görnüşinde bolup, katotdan aňsatlyk bilen aýrylýarlar. Şu sebäplere görä kümüş toplaýan kulonometrlerde (66-njy surat) Katodyň daşy aýna tigelli bolýar, ondaky çöken kümüşleri toplamak üçin tigeliň aşagyndan syzgyçdan ergin girip biler ýaly gyzgyç goýulan. Kümüş we mis kulonometrler guawometrik kulonometrlere degişli. Egerde massany kesgitlemekde titrlemek ulanylýan bolsa, onda oňa titrlemek kulonometriýasy diýilýär.

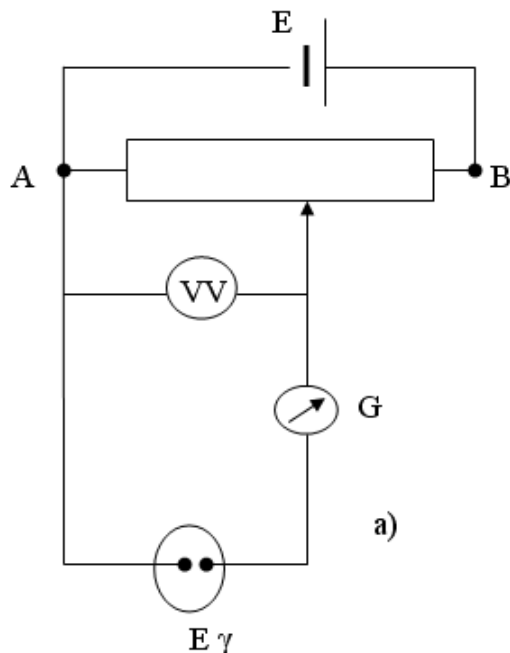
### **IV.3. Woltamperometriya.**

Woltamperometrik analiz usullary diýip – elektrolitik öýjükdən akýan toguň, daşyndan goýlan napryaženiya baglylygyny registrlemek we öwrenmeklige esaslanan usula aýdylýar. Onuň grafiki şekillendirilýän baglylygyna woltamperogramma diýilýär. Woltamperogrammany barlamaklyk bolsa barlanýan maddanyň hilini, mukdary hakndaky maglumatlary berýär.

Woltamperogrammany registrlemek üçin indikator elektrody (içki elektrod) we deňeşdirilýän elektrodlary bolan elektrolitik öýjük gerek. Deňeşdirme elektrody hökmünde kalomel elektrody ýada düýbi simap gatlagy bolan (düýbi simably) elektrod ulanylýar. Indikator elektrody hökmünde simapdan damjаланýан электрод, platinadan mikrodiskli ýada grafit elektrodlary peýdalanylýar. Olar aýlanýan ýa-da stasionar ýagdaýda bolup bilýärler.

Indikator elemendine görä woltamperometrik usullar polýarografiya we hususy woltamperometriya diýilýär. Egerde indikator elektroda derek damýan simaply elektrod ulanylsa, onda  $I = f(u)$  polýarografiya diýilýär. Haçanda islendik başga indikator elemendi ulanylsa, şol sanda hem stasionar simaply usul hem woltamperometriya degişli.

**Klassik polýarografik usulyň shemasy.** 72-nji suratda getirilen.



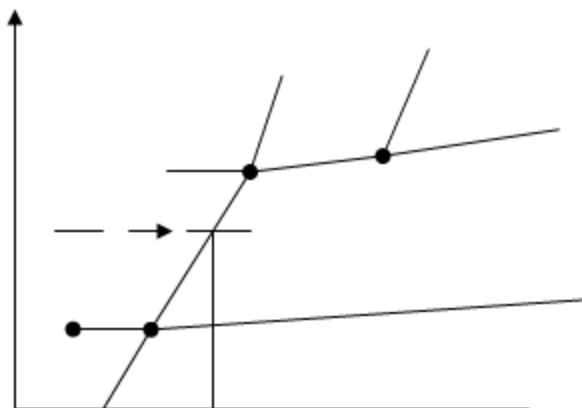
72-nji surat. A. Polýarografik gurluşyň prinsipial shemasy.

$E\gamma$  – elektrolitik öýjük. E- hemişelik naprýaženiýäniň çeşmesi. AB – kolibrleýji garşylyk. S – süýüşýän kontakt, W – woltmetr, G – togy registrirleýji gural. B) Sada polýarografik öýjük. 1- aýnna kapılyar, 2- poletilen şlang, 3 – metal simaply damdyrgyç, 4 – azody salmak üçin uýjy süýündirilen aýna truba, 5 – ergini çalyşmak üçin guýguç, b – düýüpdäki çalyşmak üçin guýguç, b – düýüpdäki simap (Hg – anod).

73-nji surat. Polýarlaşma we onuň häsiýetlendirilişi. Toguň fluktuasiýasy (ossilýasiýasy) simap damjalarynyň gaýtalanyp dammagy bilen bagly.

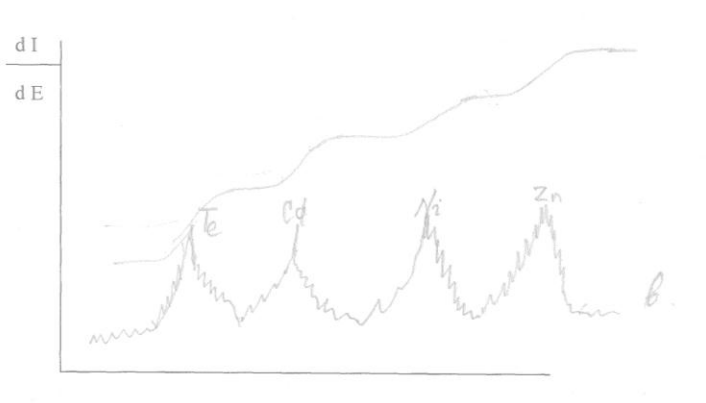


I, mKA



$E_{1/2} - E \quad W$

74-nji suratda garyndynyň a - integral we b – differensial polýarogrammalary berilen.



74-nji surat. a) integral we b) – differensial polýarogramma. Garyndy  $5 \cdot 10^{-4}$  M Tl (I), Cd (II), Ni (II) we Zn (II) 0,1 M ammiak bufer erginiň fonunda.

- a) Suratdan görnüşi ýaly – ilki Tl - talliniň soňra Cd – kadminiň, Ni – nikeliň we iň ahyrynda Zn – sinkiň signaly ýüze çykypdyr. Olaryň garyndydaky mukdarlary deňşililikde  $Tl : Cd : Ni : Zn = 27 : 27 : 27 : 19$  töweregi.
- b) Suratdaky integral çyzgylaryň meýdanlaryny tapyp, biz difersial çyzgydaky gatnaşygyny dogrydygyny b) integral çyzgy bilen subut edýärler.

## V. 1. Elektronografiýa.

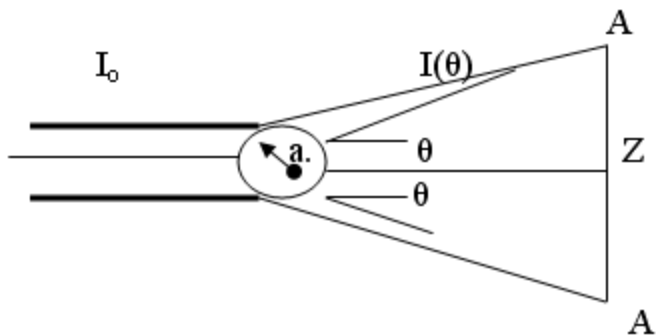
Elektronografiýa – elektronlaryň difraksiýasyna esaslanyp maddalaryň gurluşyny barlamaklyga esaslanar. Kristallaryň, dürli maddalaryň molekulalaryň gurluşlaryny we başgalary barlamaklykda elektronografiýa giňden ulanylýar.

## V – 2. Gaz elektronografiýasy.

1930-njy ýylda, Germaniýada G.Mark we R.Wirl tarapyndan gaz elektronografiýa oýlanyp tapylyp. Ol gural bilen ilki sada maddalaryň molekulalarynyň onlarçasynyň gurluşyny barlamaklyga mümkinçilik bolupdyr we alynan netijeler wajyp stereohimikiki netijelere gelmeklige mümkinçilik beripdir.

$e^-$  elektronlaryň atomlar tarapyndan seçilmesi iki dürli olar maýyşgak we maýyşgak däl görnüşleri bolup bilýär, 70 – nji suratda  $e^-$  elektronlaryň atomlar tarapyndan – seçilmesi

getirlen.



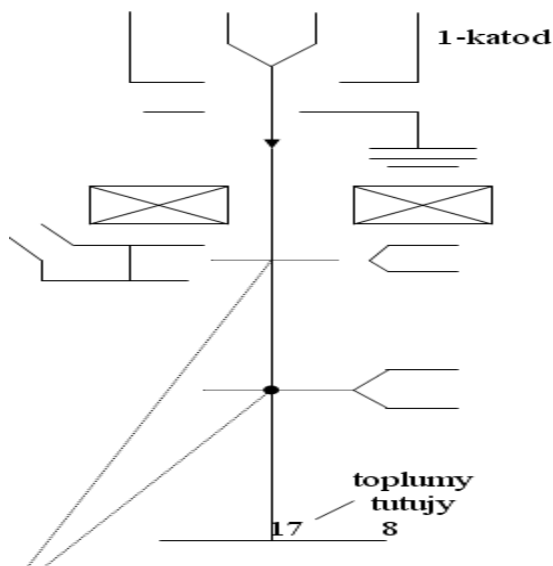
75-nji surat. Atomlar tarapyndan  $A$   $e^-$  elektronlaryň seçilmesi.  $I(\theta)$  –  $e^-$  elektronlaryň seçilmesiniň akymy,  $AA$ - seçilen elektronlaryň  $e^-$  registrirleniş tekizligi,  $I_0$ - duşýan  $e^-$  elektronlaryň intensiwligi.

Egerde seçilen  $e^-$  elektronlar atomlara ýakynlaşanda diňe öz ugurlaryny üýtgedip, kinetik energiýasyny üýtgetmese, onda oňa maýyşgak seçilme diýilýär. Egerde diňe bir ugurlaryny üýtgetmän, kinetik energiýasyny hem üýtgedýän bolsalar, onda bu seçilmä maýyşgak däl seçilme diýilýär.

Emma bu seçilmeleriň içinde maýyşgak seçilme gurluşlary barlamakda giňişleýin ulanylýar.

Atomlaryň  $e^-$  elektronlarynyň seçmesinden başgada sferik simmetrik molekulalaryň hem  $e^-$  elektronlary seçmesinde maýyşgak däl seçmekligi hasaba alynanok. Iki atomly, köpatomly molekulalar hem elektronlary seçip bilýärler.

Gaz elektronografiýasynyň eksperimentiniň geçiriş usulyna seredeliň. Bu işde esasy wezipe seçilen  $I(s)$  elektronlaryň difraksiýasynyň intensiwliginiň maksimal  $\theta_{\text{mah}}$  – we  $Q_{\text{min}}$  burçlaryny kesgitlemekden durýar.



76-nji surat. Elektronografiň umumy şemasy

Elektronografiň umumy shemasy 76-njy suratda getirilen. Elektronografiýa – bu elektrowakuum pribor bolup seçilen şöhläniň difraksion şekilini almaklyga niýetlenen. Monohramatik  $e^-$  elektronlaryň akymy barlanýan maddanyň bugunyň çümdirimne täsir edende difraksion şekiliň alynmaklygy bilen amala aşyrylýar.  $e^-$  elektronlaryň elektron topyndan çaltlandyrylyp çykandan soňra atomlara, molekulalara urulandan soňra serpilýärler we dürli  $\theta$  mah  $Q_{min}$  gyşarýarlar. 4-nji linzadan elektronlaryň toplumy geçende 8-nji fluoressent ekrana fokusirlenýärler. Ol ekran fotoplastinkanyň tekizligine ýakynlykda ýerleşdirilýär we surat alynýan wagty aýrylýar. Barlanýan maddanyň bugy 6-njy pürküjiden 5-nji bugy toplumy tutuja tarap ugrukdyrylýar, ol ýerde tutujy hem sowadylyp öňki temperaturasyna ýakyn hala geçirilip doňdurylýar. Doňdurmaklyk ýokary wakuumy goldamak üçin gerek.

Bugardyjyda bugyň akymyny bugardyjynyň kömegi bilen amala aşyrýarlar. Barlanýan maddany ampula salyp ony standart maddanyň difraksion şekili bilen, deňeşdirlip alynýar. Pürküjiniň ujynyň diametri  $\sim 0,2$  mm. Kameranyň materialy – nikel, pürküjiniňki – latundan ýasalan bolýar.

## **VI. Hödürleýän sapaklar.**

### **VI.1. Talyplara tehniki howpsuzlygy düşündirmek.**

Fiziki-himiki instrumental usullaryň ýa-da barlagyň fiziki usullary maddalaryň hilini, mukdaryny, gurluşyny we birnäçe beýleki parametrlerini kesgitlemekde halk hojalygynda giňişleýin ulanylýarlar. Bu usullar häzirki zaman instrumental usullaryň iň bir çylşyrymly toparyny düzýänligi sebäpli ilki bilen olaryň ulanyşynda ýokary elektrik akymy, ýokary naprýaženiýe, güýçli kuwwatlylygy bilen tapawutlanýarlar, şu sebäplere görä aýdylanlardan hatyrjemiligi saklamak üçin tehniki howpsuzlygyň kanunlaryny, düzgünlerini berjaý etmäni başarmaly. Analiz geçirilýän wagtynda himiki maddalaryň, mehaniki täsirleriň ulanylan gyzdryjylaryň, ýagtylandyryjylaryň we beýlekileriň tehniki howplulygyna çynlakaý üns bermeli we olaryň önüni almak üçin degişli çäreleri amala aşyrmaly. Analiz geçirilýän otagda gerekli tehniki howpsuzlykdan goramakda enjamlar, serişdeler we beýleki şertleri hökmany bolmaly.

Tejribe sapaklary ýerine ýetirmek üçin talyplar üçin talyplar degişli instruksiýalary alyp, tanyşdym diýip gol çekenden, degişli şertleri berjaý edenden soňra sapaga goýberilip biliner. Olar sapak wagtynda ýörite laborantlaryň we mugallymyň gözegçiliginde bolmaly.

Her bir talyp öz gezeginde degişli iş alyp, onuň teoriýasy we ýerine ýetirilişi hem-de tehniki howpsuzlygy bilen

tanşanlygy hakynda mugallymyň önünden geçenden soňra, işi ýerine ýetirmeklige göýberilip biliner.

## **VI.2. PMR-spektrleri.**

**Işiň maksady.** Berlen maddanyň PMR spektrinden peýdalanyň, onuň gurluşyny kesgitlemek. Nusgany taýýarlamany öwrenmek.

**Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. PMR spektri.
2. Himiki süýşmeleriň diagrammasy
3. Gerekli spin-spin arabaglanşyklaryň ululyklary.

**Işiň ýerine ýetirilişi.**

Sapak geçirýän mugallym talyba nusgany taýýarlamany, deňişli spektri berip, ondan PMR-ň teoriýasyny we spektriň integrirlenşini jikme-jik soramaly. Işi doly düşündirip tabşyrandan soňra iş tabşyrmaly hasap edilip indiki işi ýerine ýetirmeklige rugsat berýär. Her bir talyp öz depderinde ýerine ýetirilen işlerini ýazyp mugallyma gol çekdirmeli. Edebiýatlar bilen tanyşdyrmaly.

## **VI.3. ÝMR $^{13}\text{C}$ spektrleri.**

**Işiň maksady.** Berlen maddanyň ÝMR  $^{13}\text{C}$  spektrinden peýdalanyň, onuň gurluşyny kesgitlemek. Nusgany taýýarlamany öwretmek.

**Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. ÝMR  $^{13}\text{C}$  spektri.
2. Himiki süýşmeleriň diagrammasy
3. Gerekli spin-spin arabaglanşygynyň ululyklary.

### **Işın yerine yetirilşi.**

Sapak geçýän mugallym her bir talyba nusgany taýýarlamaný degişli ÝMR  $^{13}\text{C}$  spektrini berip, olardan degişli soraglaryny sorap, himiki süýşme spin-spin arabaglanşygy, Owerhauzeriň effekti, integrirleme ýa-da beýleki ÝMR  $^{13}\text{C}$  degişli soraglar berenden soňra, talyba berilen ÝMR  $^{13}\text{C}$  spektriň interpretasiýasyny sorap dogry jogap alandan soňra, degişli maddanyň giňişleýin gurluşy kesgitlenenden soňra tabşyrdy hasap edip we talybyň depderinde degişli bellikleri edip biler. Edebiýatlara seretmeli.

### **VI.4. EPR spektrleri.**

**Işın maksady.** Berlen maddanyň düzümindäki organiki radikallaryň ýa-da ionlaryň hilini, mukdaryny kesgitlemek. Nusgany taýýarlamaný öwretmek.

#### **Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. EPR spektri.
2. g-faktor hakyndaky maglumatlar.
3. Aşa-ýuka bölünme hakyndaky maglumatlar.

### **Işın yerine yetirilşi.**

Talyp bu işi yerine ýetirmek üçin mugallyma ilki nusgany taýýarlamaný, EPR-iň teoriýasyny we spektri integrirlemegiň usullary, g-faktor, aş-ýuka bölünme hem-de beýlekiler hakynda doly jogaplar berenden soňra, özüne degişli EPR spektrini alyp onuň düzümindäki radikallaryň we ionlaryň hili hem-de mukdary hakyndaky maglumatlary hasaplap çykarmaly. Soňra alan netijelerini degişli depderçä geçirip mugallyma görkezmeli. Işi dogry bolsa mugallym depderçä hasap diýen ýazgyny ýazmaly. Edebiýata seret.

## **VI.5. Yrgyldyly spektrleri.**

**Işiň maksady.** Barlanyan maddanyň düzümini, hilini, mukdaryny, dinamikasyny we beýlekileri yrgyldyly spektrleriniň üsti bilen kesgitlemek. Nusgany taýýarlamany öwretmek.

### **Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. Yrgyldyly spektrofotometr.
2. Barlanylmalý maddalar.
3. Barlamaklyga degişli katalog.
4. IG spektri

### **Işiň ýerine ýetirilşi.**

Işi ýerine ýetirmek üçin talyp mugallymdan bu iş barada degişli görkezmeleri alandan soňra nusgany taýýarlamany, yrgyldyly spektrleriň alnyşy, olaryň umumy teoriýasy hem-de spektri bilen tanyşmaly we ol spektri interpretlemäni öwrenmeli. Spektrdäki bellikleri alamatlary we degişli siňdirme signallary dogry hasaplamaly. Alnan netijelerini ýörite öz depderinde ýazmaly we mugallymyň soraglaryna jogap bermek bilen hasap tabşyrmaly. Soňra mugallym degişli bellikleri edip iş tabşyrylan hasap edýär. Edebiýatlara seretmeli.

## **VI.6. Elektron spektrleri.**

**Işiň maksady.** Elektron spektrleriniň alnyşy we spektriň hasaplanşy bilen tanyşmak. Nusgany taýýarlamany öwretmek.

### **Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. Elektron spektrofotometr.
2. Barlanylmalý maddalar.
3. Barlamaklyga degişli katalog.
4. UM- spektrleri



### **Işın yerine yetirilmesi. Nüsgany taýýarlamany öwretmek.**

Görünýän we ultramelewşe diapazonlaryndaky alynýan elektron geçişleriň netijesindeki spektrleri almak we hasaplamak üçin ilki mugallymdan degişli görkezmeleri alyp işin teoriýasy, yerine yetirilişi we hasaplanýşy hem-de berlen spektriň interpretirleniş usullary bilen tanyşdyrmaly. Alnan netijeleri degişli ýörite depdere geçirmeli we mugallymyň ýanyna işi tabşyrmak üçin barmaly. Mugallym degişli soraglary berip depderdäki ýazgylar bilen tanyşyp degişli ýazgylary depderde ýazmaly. Haçanda mugallym işi hasap etse onda talyp indiki işi yerine yetirmäge başlamaly. Edebiýatlara seretmeli.

### **VI.7. Kombinasion dargadyş spektrleri.**

**Işin maksady.** Kombinasion dargadyş spektrleriniň alnyşy we spektriň hasaplanýşy bilen tanyşmak. Nüsgany taýýarlamany öwretmek.

#### **Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. Kombinasion dargadyş spektri.
2. Spektri hasaplamaga degişli edebiýatlar.

### **Işin yerine yetirilişi. Nüsgany taýýarlamany öwretmek.**

Yrgyldyly tolkunlar diapazonynda (infragyzyl diapozonynda) siňdirmiş spektrleri görnüşinde alynan kombinasion dargadyş spektrleriniň käbirini mugallymdan alandan soňra talyp ony düşüniş hasaplap, barlanýan maddanyň düzümi, gurluşy, dinamikasy, hili, mukdary we beýlekileri hakynda informasiýalary toplam, ony ýörite depderine düşnükli we degişli zygiderlikde ýazyp mugallyma yerine yetirenligi hakynda gürrüň berenden soňra hasap alyp biler. Edebiýatlara seretmeli.

## **VI.8. Rentgen spektrleri.**

**Işın maksady.** Rentgen spektrleriniň alnyşy we spektriň hasaplanşy bilen tanyşmak. Nusgany taýýarlamaný öwretmek.

**Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. Rentgengurluş spektrleri.
2. Özleşdirmäge degişli edebiýatlar.

**Işın ýerine ýetirilşi. Nusgany taýýarlamaný öwretmek.**

Kristal we käbir kristal häsiýetli suwuklyklaryň hilini, mukdaryny, ondaky atomlaryň giňlikdäki ýerleşşi hakyndaky maglumatlary almakda rentgen gurluş spektrleri uly orun tutýar. Ilki bilen rentgen gurluş spektrleriniň alnyşy, onuň düzümindäki siňdirme signallary we ol signallaryň gurluşy, düzümi öwrenmekdäki ornuny çuňňur öwrenenden soňra, talyp spektri hasaplamaly we alnan maglumatlary ýörite depdere geçirenden soňra mugalyma gürrüň berip tabşyrmaly.

Işi ýerine ýetirmek üçin rentgen gurluş spektroskopiýa degişli edebiýatlar bilen tanşyp biler.

## **VI.9. Mass spektrleri.**

**Işın maksady.** Himiýada maddalaryň hili, element düzümi, gurluşy hakyndaky maglumatlary almakda giňleşýin ulanylýan mass spektroskopiýa usulynda spektriň alnyşy we hasaplanşy bilen tanyşmak. Nusgany taýýarlamaný öwretmek.

**Gerekli enjamlar we serişdeler.**

1. Mass spektrler.
2. Spektrleri hasaplamaga gerek bolan edebiýatlar.

**Işın ýerine ýetirilşi.**

Mugallym talyplara degişli spektrleri berenden soňra, olar onuň işleýşi, spektriň alnyşy, nusganyň taýýarlanyşy we

spektriň aňňşy we onuň kömegi bilen barlanylýan maddanyň element düzümi, gurluşy hakyndaky maglumatlary toplam, özüniň deňişli depderine geçirmeli. Işi çuňňur öwrenenden soňra mugalyma işiň ýerine ýetirlişi we teoriýasyny tabşyryp hasap almaly.

Işi ýerine ýetirmek üçin işiň mazmuny bilen we mass spektrlerine deňişli beýleki edebiýatlaryň bu spektrlere deňişlileri barada maglumatlar bilen çuňňur tanyşmaly.

### **VI.10 Nusganyň taýýarlanşy**

Barlagyň fiziki usullary boýunça maddalaryň düzümini, gurluşyny we beýleki parametrlerini anyklamak üçin ilki barlanylmaly maddany barlaglara taýýarlamaly. Ilki bilen olaryň arassalygyna, molekulalarynyň çylşyrymlylygyna, komponentleriniň köplüğine, temperaturasyna, basyşyna, reňklerine, pH-yna, agregat ýagdaýyna, olar hakyndaky bar bolan ilkinji maglumatlara, amorflygyna, kristaldygyna we başga fiziki-himiki parametrlerine çuňňur üns bermeli.

Nusgany gerek bolan ýagdaýlarda, ilki dürli usullar bilen gidrolizläp, ýeňil molekula görnüşinde almaly. Olary gerek bolsa hromatografiýa usullary bilen böleklere (fraksiýalara, komponentlere) bölmeli. Soňra alnan komponentleri gaz, suwuk ýa-da gaty görnüşinde fiziki barlaglara deňişli mukdarda taýýarlamaly. Fiziki usullaryň kömegi bilen olardan deňişli spektrleri, maglumatlary alyp barlanyan madda hakyndaky düzümi we gurluş baradaky takyk maglumatlary almaly.

## Netije

Garaşsyz, Bitarap Türkmenistanymyzda okuw, ylmy we önümçiligi ýokarlandyrmakda barlagyň fiziki usullary, örän uly orun tutýar. Türkmenistanda öndürilýän, daşary ýurtlardan getirilýän önümleriň we ýerli çig mallaryň hilini, mukdaryny, gurluşyny öwrenmekde barlagyň fiziki usullary örän uly orun tutýar. Häzirkizaman ylmyň gazananlarynyň üsti bilen himiki maddalaryň hili, mukdary, gurluşy we beýlekileri hakynda takyk maglumatlary berip bilýän barlagyň fiziki usullary ýerlikli ulanylanda örän gymmat bahaly, ýagny maddalaryň, önümleriň hili, mukdary, gurluşy, dinamikasy, ekologiýasy we beýlekileri hakynda bahasyňa ýetip bolmajak maglumatlary almaga mümkinçilik berýär.

Barlagyň fiziki-himiki usullarynyň kömegi bilen her bir çig malyň, öndürilýän önümiň, daşary ýurtlardan getirilýän maddalaryň we önümleriň hili, mukdary, gurluşy we beýlekileri hakynda çuňňur maglumatlary alyp, olary Türkmenistanyň halk hojalygynda ulanyp boljaklygy ýa-da ýok hili mukdary, gurluşy we beýlekileri kanunda örän uly maglumatlary alyp bolýar.

### **Edebiýat.**

1. G.M.Berdimuhamedow. Garaşsyzlyga guwanmak, halky, watany söýmek bagtdyr. Aşgabat. 2007.
2. G.M.Berdimuhamedow. Döwlet adam üçindir. TDNG.Aşgabat. 2007.
3. G.M.Berdimuhamedow. Türkmenistanyň dermanlyk ösümlikleri. TDNG.Aşgabat. 2009.
4. Б.Н.Дорехова, Ю.А.Петкин. Физические методы исследования в химии. том 1. 1997 г. том 2. 1989 г.
5. Л.В.Вильков, Ю.А.Петкин. Физические методы исследования в химии. том 1. 1997 г. том 2. 1989 г.
6. Р.Драго. Физические методы в химии. т.1-2. 1981 г.
7. Т.Я.Паперно, В.П.Поздняков, А.А.Миронова, Л.М.Влагин. «Физико-химические методы исследования» 1997 г.
8. В.А.Миронов, С.Я.Янковский. «Спектроскопия в органической химии» М. «Химия» 1987 г.
9. Б.В. Иоффе, Р.Р.Костиков, В.В. Разин. «Физические методы определения строения органических соединений». М. 1984 г.
10. Н.Гуллыев, Х.Шириев. Органики химия гириш. 1990 г.
11. Т.Фаррар. Э.Беккер. Импульсная и Фурье спектроскопия ЯМР. М. 1973 г.
12. Г.Леви, Г.Нельсон «Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода  $^{13}\text{C}$ ». 1975 г.
13. Дж.Чекме. «Практическая органическая масс-спектроскопия» 1988 г.
14. В.Н. Витайкин. «Практическая эффекта Мессбауэра» 1977 г.

### **Goşmaça:**

15. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сотклиф. ЯМР спектроскопия высокого разрешения. М. Т.1,2 1968-1969 гг.

16. Дж. Уо. Новая ЯМР спектроскопия твердых тел. М. 1978 г.
17. Г. Леви, Г. Нельсон. Пособие по ядерному магнитному резонансу углерода. М. 1975 г.