

İxtisas: «Bioloji sistemlər fizikası»

Fənnin adı: Biopolimerlərin fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları

Mövzu № 1. Giriş. Bioloji sistemlər haqqında anlayışlar. Tədqiqat metodlarının ümumi prinsipləri. Bioloji mayelərin (məhlulların) reoloji tədqiqat metodları. Daxili sürtünmə. Özlülük.

Polimerlərin tədqiqi metodları

Polimer maddələrinin xassələri onların kimyəvi tərkibi və molekulyar quruluşları ilə yanaşı makromoleulların fazada qarşılaşmasından da, başqa sözlə bu prosesdə əmələ gələn molekulüstü quruluşlardan da asılıdır. Ona görə polimer materiallarından optimal istifadə etmək üçün bu molekulüstü quruluşların tədqiqi çox vacibdir.

Bir çox hallarda maddənin fiziki quruluşunu öyrənmək üçün müxtəlif dalğa uzunluqlu elektromaqnit dalğalarından istifadə edirlər. Bu zaman dalğa uzunluğu tədqiq olunan struktur elementinin ölçülərindən çox-çox kiçik olarsa bu struktur elementinin forması, ölçüsü və sərhəddi açıq-aydın (vizual) görünür. Belə vizual metodlara optik mikroskopiya ilə elektron mikroskopiyanı aid etmək olar.

Əgər maddənin üzərinə düşən elektromaqnit dalğalarının uzunluğu tədqiq olunan struktur elementinin xarakterik ölçüləri tərtibində olarsa, onda bu halda ya elektromaqnit dalğalarının bu struktur elementindən difraksiya mənzərəsi, ya da difraksiyaya uğramış dalğaların interferensiyası müşahidə olunur. İnterferensiya difraksiya metodu fazada böyük sayda nizamlı quruluşa malik hissəciklərin (hissəciklər ansamblının) qarşılıqlı düzülüşünü qiymətləndirməyə imkan verir. Birinci halda (difraksiya) öyrənilən obyektin forması və ölçüsü, ikinci halda isə (difraksiya) səpici mərkəzlərin arasındakı məsafələr haqqında məlumat almaq olur. İnterferensiya-difraksiya metodlarına böyük və kiçik bucaqlar altında rentgen şüalarının difraksiyası (rentgenoqrafiya, rentgenquruluş analizi), elektronların difraksiyası (elektronoqrafiya), neytronların difraksiyasını (neytronoqrafiya) və işığın səpilməsi metodlarını aid etmək olar.

Polimerlərin quruluş və xassələrini tədqiq etmək üçün digər qrup fiziki-kimyəvi metodlar (inteqral metodlar) isə cismin hər hansı bir xassəsinin onun quruluşundan asılılığını öyrənir. Belə metodlar qrupuna cismin istilik xassələrini (istilik tutumunu, keçid temperaturlarını, həllolma effektlərini), mexaniki (məhkəmlilik, deformasiya və relaksasiya xassələri), elektrik (elektrik nüfuzluğu, dielektrik itirilmələri, elektrikkeçiriliyi və s.), dimetometrik metodlarını aid etmək olar.

§12.1. Mikroskopiya və interferensiya-difraksiya metodları

1)optik mikroskopiya. Bu metodda tədqiq olunan obyektə optik mikroskopda keçən və ya əks olunan işıqda baxılır və obyektivin (linzanın) xəyal müstəvisində obyektin böyüdülmüş xəyalı formalaşır. Polimer nümunəsinə polarizlənməmiş şüada baxdıqda alınan informasiya az olur. Bu müxtəlif struktur elementlərinin optik sıxlıqlarının az fərqlənmələri ilə əlaqədardır. Lakin polarizəlanmış işıq istifadə etdikdə polimerin kristal və oriyentasiya halı baş verən ikiqat sınma effekti hesabına müşahidə zamanı çox informasiya almaq olur.

Görülən işığın dalğa uzunluğu $0,4\div0,8$ mkm olduğundan optik metodlar ölçüləri bir neçə mikrondan 100 mikrona qədər olan struktur elementlərini bir-birindən ayırmağa imkan verir. Optik mikroskopların ayırdetmə qabiliyyəti təqribən $1-0,5$ mkm tərtibində olur.

Əks olunan işıqda mikroskopla massiv polimer materiallarının səthlərinin tədqiqində istifadə olunur. Daha sonra optik mikroskopiya metodları kristallik polimerlərdə struktur çevrilmələrini, kristallaşmanın kinetikasını, müxtəlif texnoloji şəraitdə alınmış polimer materiallarına nəzarəti və digər prosesləri öyrənmək üçün geniş istifadə olunur.

2)elektron mikroskopiya. Elektron mikroskoplarında şüalanma mənbəyi olaraq elektron dəstəsi buraxan katod götürür. Elektronların hərəkətinə sürətləndirici gərginlikdən (U) asılı olan müəyyən dalğa uzunluğu uyğun gəlir:

$$\lambda = \frac{12,60}{\sqrt{U}} \quad (12.1)$$

Beləliklə, onların köməkliyi ilə maddənin ölçüləri anqstremlərdən mikronlara qədər olan struktur elementlərini tədqiq etmək olar. Elektron mikroskoplarının ayırdetmə qabiliyyəti adətən bir neçə anqstrem tərtibində, böyütməsi isə $3 \cdot 10^3 \div 10^5$ tərtibində olur.

Optik mikroskoplarda olduğu kimi elektron mikroskoplarında da obyektin böyüdülmüş xəyalı müşahidə olunur. Lakin alınan xəyalları düzgün təhlil etmək üçün elektronların maddə ilə qarşılıqlı təsir qanunlarını bilmək lazımdır.

Elektron mikroskopiyası metodu ilə maddənin çox nazik təbəqələri – $1000 \text{ \AA}$ və daha kiçik təbəqələri tədqiq olunur. Elektron mikroskopiyası metodunun çatışmayan cəhəti hazırlanan nümunələrə qoyulan tələblərdir. Lakin skanəedici mikroskopiyasının yaranması bu çətinlikləri aradan qaldırmağa imkan verir. Bu metodla mikroskopun ayırdetmə qabiliyyəti $20 \text{ \AA}$ qiymətinə çatdırılmışdır.

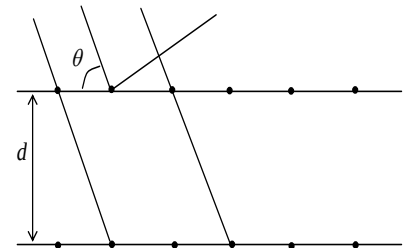
3)rentgenquruluş analizi. Rentgenquruluş analizi çox kiçik dalğa uzunluqlarına ($0,01-100 \text{ \AA}$) malik rentgen şüalarının maddədən difraksiyasına əsaslanır. Praktikada polimerləri tədqiq etmək üçün rentgen borusunun mis antikatodu istifadə olunur. Buraxılan şüalardan nikel filtri vasitəsilə uzunluğu $1,54 \text{ \AA}$ olan K_α xətti götürülür və onun difraksiyasına baxılır. Əgər polimerdə hissəciklərin xarakterik ölçüləri α tərtibində olan nizamlı ansamblı mövcuddursa və bu məsafə rentgen şüalarının uzunluğu tərtibindədirsə, onda difraksiya olunmuş şüaların interferensiyası müşahidə olunur və bu mənzərədən α -nın qiyməti təyin olunur. Düşən şüaların istiqaməti ilə əks edən müstəvi arasındakı bucaqla (θ) xarakterizə olunan nöqtələrdə difraksiya olunmuş şüalar maksimum verir (şəkil 12.1). Bu bucaq məlum Vulf-Breqq düsturu ilə təyin olunur:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (12.2)$$

Burada d – birölçülü quruluşun periodu (müstəvilər arasındakı məsafə), λ - düşən şüanın dalğa uzunluğu, n – əks olunma tərtibi adlanan tam ədədlərdir.

İdentiklik periodu a , b və c olan üçölçülü qəfəs üçün üç bucaqların qiymətləri ilə müəyyən olunan $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ üç difraksiya şərti ödənilir:

$$\begin{aligned} 2a \sin \theta_1 &= n\lambda \\ 2b \sin \theta_2 &= m\lambda \\ 2c \sin \theta_3 &= k\lambda \end{aligned} \quad (12.3)$$



Şəkil 12.1.

Lakin bu bucaqlar fəzada ixtiyarı seçilə bilməzlər və bir-biriləri ilə

$$\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 = 1 \quad (12.4)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar. (12.3) və (12.4) Laye tənlikləri dalğa uzunluqlarının istənilən qiymətlərində həllə malik deyildirlər. Ona görə üçölçülü qəfəsdə difraksiya maksimumları bütün dalğalar üçün deyil, yalnız yuxardakı dörd tənliklər sisteminin birgə həlli olan dalğa uzunluqlarında müşahidə olunur. Yerdə qalan digər dalğalar səpilirlər və maksimum vermirlər. Yuxarıdakı tənliklər qəfəsin ölçülərini (d periodunu) hesablamanı imkan verir. Doğrudan da, dalğa uzunluğu dəqiq məlum olan monoxromatik dalğaların difraksiyasında θ bucağının qiymətini təcrübədən tapmaqla Vulf-Breqq düsturuna görə d -nin qiymətini hesablamaq olar. Polimerlərdə üç əsas növ nizamlılıq mövcuddur: bunlardan biri elementar kristallik qəfəsin ölçüsünü xarakterizə edən kiçik period (ən kiçik struktur elementi), ikincisi zəncir boyu spiralın addımı, və böyük period. Yanəvəzediciləri olan rəqulyar düzülüşə malik makromolekullar fəzada addımının uzunluğu sabit olan spiral konformasiyasına malik olurlar. Spiralın addımı zəncir boyu periodikliyi xarakterizə edir və bir neçə anqstrem tərtibində olur. Spiralın addımı müəyyən kimyəvi tərkibə malik olan makromolekulun spesifik xarakteristikasıdır.

Yalnız polimerlərə xas olan xüsusi növ nizamlılıq – kristallik və amorf hissələrin bir-

birilərini əvəz etmələri ilə əlaqədardır. Belə halda meydana çıxan böyük periodlar yüzrlə anqstremlərlə ölçülür. Strukturun bu üç növ periodikliyində maksimumlar əmələ gələn xarakterik bucaqlar uyğun gəlir. Kiçik perioda və spiralın addımına ($1-20 \text{ \AA}$ qədər) uyğun gələn breq bucaqlarının qiyməti bir neçə dərəcədən onlarla dərəcə arasında dəyişir. Belə halda difraksiya böyük bucaqlar altında rentgen şüalarının difraksiyası adlanır. Böyük periodları tədqiq etdikdə ($d \geq 100 \text{ \AA}$) maksimumların vəziyyətini müəyyənlişdirmək üçün səpilən şüaların intensivliyinin çox kiçik bucaqlar altında (bir neçə dəqiqədən bir neçə dərəcəyə qədər) öyrənmək lazımdır. Bu difraksiya uğyun olaraq kiçik bucaqlar altında rentgen şüalarının difraksiyası adlanır.

Kifayət qədər böyük ölçülü ($\sim 1 \text{ mm}$) monokristalları tədqiq etmək üçün Laye metodundan istifadə olunur. Bu halda polixromatik (ağ) rentgen şüa dəstəsindən istifadə edirlər. Bu dəstənin daxilində mütləq elə dalğa uzunluğu tapmaq mümkündür ki, o dörd tənliklər sistemini ödəyir. Alınan rentgenoqramma ləkələr sistemindən ("nöqtəvi reflekslərdən") ibarət olur. Polimer üçün böyük ölçülü monokristallar almaq mümkün olduğundan Laye metodu yaramır.

Breqq metodunda monokristalları tədqiq etmək üçün monoxromatik rentgen şüalarından istifadə olunur. Bu zaman nümunə fırlanır. Fotolövhəyə düşən difraksiya olunmuş şüaların yayılma istiqaməti ilə kristallik müstəvilər "breqq" bucağı (θ) əmələ gətirdikdə difraksiya maksimumları müşahidə olunur.

Toz (ovuntu) şəklində olan nümunələri tədqiq etmək üçün Debay-Şerer metodu tətbiq olunur. Bu metodda da nümunənin üzərinə düşən monoxromatik rentgen şüaları oriyentasiyaları düşən şüanın istiqamətinə nəzərən Vulf-Breqq tənliyini ödəyən kristalların müstəvilərdən difraksiya edir. Eyni oriyentasiyalı müstəvi sistemində difraksiyaya uğramış şüalar təpəsindəki bucağı 2θ olan konusun doğuranları boyu yayılır. Bu konusların nümunənin arxasında düşən şüaya perpendikulyar qoyulmuş müstəvi fotolövhəsi ilə kəsişməsi konsentrik həlqələr sistemi verir. Belə rentgenoqramma debayaqramma adlanır.

Debay-Şerer metod polimerlərin quruluşunu tədqiq etmək üçün çox əlverişlidir.

Rengenquruluş analiz polimerlərin quruluşunu və bu quruluşda xarici təsirlərin nəticəsində (istilik, mexaniki) baş verən müxtəlif dəyişiklikləri, faza keçirdlərini, makromolekullarda baş verən konformasiya çevrilmələrini və s. tədqiq etməyə imkan verir. Bundan əlavə rentgenquruluş metodu polimerlərdə kristallitlərin ölçülərini və ölçülərə görə paylanmalarını, kristallik quruluşdan defektliyi və s. haqqında məlumat almaq sahəsində çox faydalıdır.

4)Elektronoqrafiya. Bu metod elektronların maddələrdən difraksiyasına əsaslanmışdır. Elektronoqrafiya metodunun prinsipləri rentgenquruluş analiz metodlarının prinsipləri ilə eynidir.

Elektronlar maddədə çox udulduqlarından elektroqrafik tədqiqatlar dərin vakuumda maddənin çox nazik təbəqələri üzərində ($10^{-7} \div 10^{-6} \text{ sm}$) aparılır.

Elektrodların dalğa uzunluqları rentgen dalğalarının uzunluqlarından çox-çox kiçik olduğundan elektronoqrafiya metodu polimerin çox kiçik oblastlarında olan nizamlı strukturlar haqqında məlumat almağa imkan verir.

Elektronoqrafiya metodunun rentgenstruktur analiz metoduna nəzərən bu üstünlüyünə baxmayaraq nəzərə almaq lazımdır ki, bəzi hallarda elektron seli polimerlərdə struktur çevrilmələrinə, o cümlədən nizamlılığın dağıdılmasına və bəzən makromolekulların destruksiyasına gətirib çıxarır.

5)Neytronoqrafiya. Neytronoqrafiya metodu yavaş neytronlar selinin maddənin atom nüvələrindən səpilməsinə əsaslanmışdır. Monoxromatik neytronlar selinin səpilmə intensivliyi elektronoqrafiya və rentgenquruluşu metodlarından fərqli olaraq (neytronlar yüksüz hissəciklərdir) yalnız nüvənin kütləsi ilə müəyyən olunur. Neytroqrafiya metodu ilə polimerin özündə bir qədər deuterium saxlayan hidrogenli zəncirlərinin tədqiqi deuteriumdan və hidrogendən səpilən neytronların intensivliklərinin müqayisəsinə əsaslanmışdır. Bu fərq səpən kütlələrin ikiqat fərqləri hesabına çox böyük olur.

Nüvə reaktorlarından alınan neytron selinin dalğa uzunluğu neytronların enerjisindən asılıdır. Məsələn, $20-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalına dalğa uzunluqlarının $1,6-1,8 \text{ \AA}$ intervalı cavab verir.

Neytronoqrafiya metodu əsasən polimerlərin bərk şüşəvari halda makromolekullarının ölçülərini qiymətləndirilməsində istifadə olunur.

6)Polyarizə olunmuş işığın kiçik bucaqlar altında səpilməsi. Bu metod Frenkelin polyarizyə olunmuş işığın sadə həndəsi formaya (disk, nürə, çubuq, ellipsoid və s.) malik cisimlərdən

səpilməsinin nəzəriyyəsinə əsaslanmışdır. Təcrübi olaraq göstərilən cisimlərdən polyarizə olunmuş tədqiq olunur və intensivliyin işıqın səpilməsi tədqiq olunur və intensivliyin paylanması mənzərəsi həmin cisim üçün nəzərə alınmış paylanması mənzərəsi həmin cisim üçün nəzəri alınmış nəticələrlə müqayisə olunur. Təcrübi və nəzəri alınmış nəticələrin bir-biri ilə üst-üstə düşməsi makromolekulun forması və ya konformasiyası haqqında mülahizələrin əsasını təşkil edir. Bu metod ölçüləri 1 mkm tərtibində olan struktur elementlərinin əmələ gəlməsi, böyüməsi və parçalanmasının kinetikasını tədqiq etmək üçün istifadə olunur.

§12.2. Polimerin molekul kütlələrinin təyini metodları

1) Osmometrik metod. Bu metod ideal məhlullar üçün ödənilən Vant-Hoff qanununa əsaslanır. Vant-Hoff qanununa görə osmotik təzyiq (Π), həcm (V), temperatura (T) və duru məhlulda həll olan maddənin qram molekullarla miqdarı (m) arasındakı asılılıq formasına görə ideal qaz tənliyinə oxşar

$$\Pi V = nRT = \frac{m}{M} RT \quad (12.5)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada m - həll olan maddənin kütləsi, M – onun molekulyar kütləsidir. Konsentrasiyanın $c=m/V$ olduğunu qəbul etsək (12.5)-dən

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} \quad (12.6)$$

alırıq. (12.6)-ya görə Π/c kəmiyyəti konsentrasiyadan asılı olmamalıdır. Lakin, hətta, çox durulmuş polimer məhlulları üçün belə Π/c kəmiyyəti sabit qalmır və konsentrasiya artdıqca artır. Bu onunla əlaqədardır ki, polimer məhlulları ideal məhlullar deyillər və makromolekulların bir-biriləri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində ölçüləri konsentrasiyadan asılı olan assosiatlar əmələ gəlirlər. Vant-Hoff qanunundan kənara çıxmalar eyni zamanda onunla əlaqədardır ki, polimer zəncirlərinin mütəhərrikliyi nəticəsində seqmentlər özlərini müəyyən mənada sərbəst aparırlar və osmotik təzyiq molekulyar kütlə ilə tərs mütənasib olduğundan onun qiyməti artmış olur. Bundan əlavə makromolekulun həlledici ilə qarşılıqlı təsirdən asılı olan mütəhərrikliyi entropiyanın anomal böyük qiymətlər almasına səbəb olur, bu isə öz növbəsində osmotik təzyiqlə

$$\Delta G = -\Pi N \quad (12.7)$$

münasibəti ilə əlaqədar olan həll olmanın sərbəst enerjisində (ΔG) təsir göstərir.

Bu əlavə faktorları Flori və Xaqqins özlərinin polimerlərin duru məhlullarının statistik nəzəriyyəsində nəzərə almışlar:

$$\Pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots) \quad (12.8)$$

Burada A_1, A_2, A_3 virial əmsallardır.

Qeyd etmək lazımdır ki, analogi əmsallara özlülüyn və polimerdən işıqın səpilməsi ifadələrində rast gəlinir. Flori-Xaqqins nəzəriyyəsində virial əmsallar

$$A_1 = \frac{1}{M_2};$$

$$A_1 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (12.9)$$

və

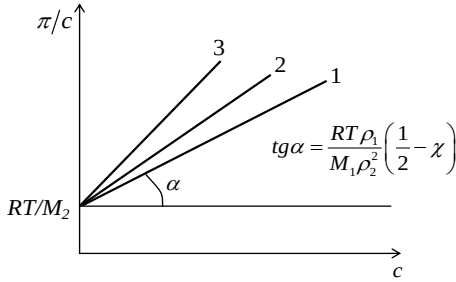
$$A_3 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^3}$$

qiymətlərini alırlar. Burada M_1, ρ_1 - həlledicinin molyar kütləsi və sıxlığı, M_2, ρ_2 - polimerin molyar kütləsi və sıxlığı, χ -polimerlə həlledicinin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən sabitdir (həlledicinin keyfiyyəti, polimerin həllediciyə hərisliyidir). (12.8)-də birinci iki həddlə kifayətlənib. A_1 və A_2 -nin qiymətlərin yerinə yazsaq

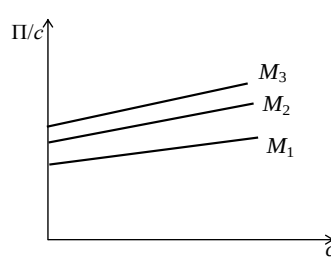
$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c \quad (12.10)$$

düz xəttinin tənliyini alırıq (şəkil 12.2). Sonsuz kiçik konsentrasiyalarda (12.10) tənliyi Vant-Hoff tənliyinə çevrilir və $\frac{\Pi}{c} - c$ düz xəttinin $\frac{\Pi}{c}$ oxu ilə kəsişmə nöqtəsindən polimerin molekulyar kütləsini hesablamaq olar.

$$M_2 = \frac{RT}{\Pi/c} = \frac{RT}{\Pi} \cdot c \quad (12.11)$$



Şəkil 12.2. Eyni polimerin müxtəlif həlledicilərdə $\frac{\pi}{c} - c$ asılılıqları



Şəkil 12.3

$\frac{\Pi}{c} - c$ düz xəttinin bucaq əmsalı χ əmsalını təyin etmək üçün istifadə olunur.

Eyni polimer üçün müxtəlif

həlledicilərdə $\frac{\Pi}{c} - c$

asılılıqlarının bir nöqtədə görüşməsi onu göstərir ki, makromolekulun molyar kütləsi həlledicinin təbiətindən asılı

deyildir. Eyni bir həlledicidə eyni polimerin polimerhomoloqları üçün alınmış $\frac{\Pi}{c} - c$ asılılıqlarının bir-birinə paralel olması (şəkil 12.3). χ - parametrinin polimerin molyar kütləsindən cüzi asılı olduğunu göstərir. Qeyd edək ki, χ parametri əsasən polimerin və həlledicinin təbiətindən asılıdır. χ - parametri həlledicinin polimerlə qarşılıqlı təsir enerjisi ilə yanaşı onların qarşılıqlı təsir entropiyasını da əks etdirir. Bu səbəbdən polimerin molyar kütlədən asılı olan mütəhərrikiyi hesabına $\frac{\Pi}{c} - c$ asılılıqları sıfırdan fərqli meylə malikdir (şəkil 12.3).

Ortaədədi molyar kütlələri təyin etmək üçün istifadə olunan osmometrik metod duru məhlullar üçün ($C < 0,5$ q/100 ml) və molekulyar kütlələri 3000-20000 intervalında olan polimerlər üçün yararlıdır.

Viskozimetrik metod. Polimerlərin molekulyar kütləsinin viskozimetrik təyini Ştaudinger tənliyinə əsaslanır. Ştaudinger Eynşteynin sferik hissəciklər üçün aldığı

$$\eta_{nisbi} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + K_0\varphi \quad (12.12)$$

tənliyində bir sıra dəyişikliklər edərək (makromolekuların məhlulun sferik olmadığını nəzərə alaraq) məxsusi özlülük üçün (η_{mox})

$$\eta_{götir} = \frac{\eta_{mox}}{c} = K_0M \quad (12.13)$$

ifadəsini almışdır. Burada η_0 - həlledicinin özlülüğü, φ - dispers fazanın həcmi məhlulun ümumi həcminə nisbəti

$$\lambda_{mox} = \lambda_{nisbi} - 1 = \frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$$

məxsusi özlülük, M - polimerin molekulyar kütləsi, K_0 - Ştaudinger sabitidir.

Beləliklə, götürülmüş özlülük Ştaudingerə görə konsentrasiyadan asılı olmamalıdır. Lakin real halda η_{mox}/c - konsentrasiyadan asılı olur, ona görə praktikada özlülüğü bir neçə konsentrasiya üçün

təyin edərək alınan nəticələri $c \rightarrow 0$ -a elektropolyasiya edərək xarakteristik özlülüüyü $[\eta]$ və sonra polimerin molekulyar kütləsini tapırlar.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{mox}}}{c} = K_m \cdot M \quad (12.14)$$

Xaqqins özlülüüyün konsentrasiyadan asılılığı üçün aşağıdakı dahi dəqiq ifadəsi almışdır:

$$\frac{\eta_{\text{mox}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot c \quad (12.15)$$

Burada K' - molekulyar kütlədən asılı olmayıb, həlledicinin təbiətindən asılıdır. (12.15) ifadəsində $\eta_{\text{mox}}/c - c$ asılılığı düz xəttidir və bu xəttin η_{mox}/c oxundan kəsdiyi parça molyar kütlədən asılı olan xarakteristik özlülüüyü, bucaq əmsalı isə $K'[\eta]^2$ -in qiymətini verir (şəkil 12.4).

Qeyd etmək lazımdır ki, Xaqqins tənliyi formaca osmotik təzyiqin konsentrasiyadan asılılıq tənliyi ilə üst-üstə düşür:

$$\frac{\eta_{\text{mox}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot c \quad (12.15)$$

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \frac{\rho_1}{\rho_2^2} (1 - \chi) \cdot c \quad (12.10)$$

(12.15) və (12.10) tənliklərini

$$\frac{\eta_{\text{mox}}}{c} = A + B \cdot c \quad (12.16)$$

$$\frac{\Pi}{c} = A' + B' \cdot c \quad (12.17)$$

kimi də yazı bilərik.

Hər iki halda tənli-yin sağ tərəfinin birinci hərfi bilavasitə polimerin molekulyar kütləsi ilə əlaqədardır, ikinci hədd isə makromolekulunun həlledici ilə qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir.

Lakin, Ştaudingerin polimer molekulunu dartılmış çubuq kimi qəbul etməsi mülahizəsi sərt zəncirli makromolekul üçün yaramasına baxmayaraq, duru məhsullarda yığılmış yumaq konformasiyasını almağa çalışan mütəhərrik makromolekullar üçün yaramır. Doğrudan da məhlullarda daxili sürtünmə molekulun ölçüsü ilə yanaşı onu formasından da asılı olur.

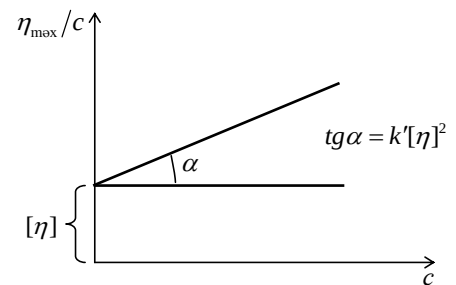
Ona görə Ştaudinger tənliyində hətta gətirilmiş özlülüüyün xarakteristik özlülüüklə əvəz edilməsi belə (bu məhlulun qarşılıqlı təsirlərin praktiki olaraq olmadığı duru məhlullara keçəməyə ekvivalentdir) molekulyar kütləni dəqiq hesablamaq üçün yarayan tənliyi vermir.

Ona görə Ştaudinger tənliyinin çatışmayan cəhətlərini aradan götürmək məqsədilə külli miqdarda empirik tənliklər təklif edilmişdir. Bu tənliklərdən ən geniş tətbiq olunanı

$$[\eta] = KM^2 \quad (12.18)$$

Mark-Kun-Xauviik tənliyidir. Burada a məhlulda makromolekulun yığılma dərəcəsini (zəncirin mütəhərrikliyi) xarakterizə edərək verilmiş polimerin polimerhomoloqları və həlledici üçün sabit kəmiyyətdir. Sərt makromolekullar üçün $\alpha \sim 1$; mütəhərrik polimerlərlər üçün (sferik formaya yaxın) $\alpha \sim 0,5$; güclü yüklənmiş makromolekullar üçün isə qiymətlərini alır.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimerin molyar kütləsini yalnız təkə viskorimetrik ölçmələrlə təyin etmək mümkün deyil. Bunun üçün $[\eta]$, K , α kəmiyyətləri məlum olmamışdır. bunun üçün polimerin molyar kütləsi paralel olaraq digər metodla, məsələn osmometrik metodla ölçülməlidir.



Şəkil 12.4

Belə olan halda polimerhomoloq sırası üçün bu parametrlərin qiymətləri təyin oluna bilər.

İşığın səpilməsi metodu. Xətti ölçüləri təqribən $0,1 \eta$ tərtibində olan hissəciyin üzərinə işıq düşdükdə əks olma ilə yanaşı işığın difraksiya səpilməsi də baş verir. Işığın səpilməsinin səbəbi dəyişən elektrik sahəsinin təsiri ilə yaranan dəyişən dipol momentinin ikinci tərtib dalğalar adlanan şüa buraxmasıdır. Hissəcik böyük olduqca əmələ gələn dipolların sayı da çox olur. Atomda elektronlar ilə nüvənin arasında əlaqə zəif olduqca elektron orbitləri asanlıqla deformasiyaya uğrayırlar, dipol momentlərini əmələ gəlməsi asanlaşır, polyarizəlmə böyük olur.

Molekulların düzülüşü $T=0$ K-də ideal kristall quruluşuna uyğun gələrsə, onda belə interferensiya səpilən işığı tamamilə yox edir.

Polimerlərin və digər maddələrin məhlullarında isə fluktuasiya xarakterli molekullar toplusları əmələ gəlirlər ki, bu da işığın səpilməsinə səbəb olur (məhlulda konsentrasiyanın orta qiymətinin sabit salmasına baxmayaraq deyilən quruluşlarda konsentrasiya daim dəyişir).

Konsentrasiyanın fluktuasiyası məhlulun verilmiş həcmində osmotik işi xarakterizə edən sərbəst enerjinin dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Beləliklə, səpilən işığın səpilməsi osmotik təzyiqlə əlaqədardır. Işığın fluktrasiya səpilməsi nəzəriyyəsi Eynşteyn tərəfindən duru polimer məhlullarına tətbiq edilmişdir:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \left(\frac{dn}{dc} \right) \quad (12.19)$$

Burada

$$H = \frac{32\pi^2}{3} \cdot \frac{n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2, \quad (12.20)$$

c – konsentrasiya, τ – məhlulun optik sıxlıqla mütənasib bulanıqlığı, n_0 və n uyğun olaraq həlledicinin və məhlulun sındırma əmsallarıdır, N_A – Avogadro ədədi, λ düşən işığın dalğa uzunluğu, n – osmotik təzyiqdir.

Praktiki işlədilən konsentrasiyalarda $n-n_0$ adətən konsentrasiya ilə mütənasib olduğundan dn/dc həddi $\frac{n-n_0}{c}$ ilə əvəz oluna bilər.

Osmotik təzyiqin konsentrasiyadan asılılığı sırasında birinci iki həddlə kifayətlənib, diferensiaslamaqla

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{d \left(\frac{RT}{M} + A_2 c^2 \right)}{dc} = \frac{RT}{M} + 2A_2 c \quad (12.21)$$

alırıq. Bu ifadəni (12.19)-da yerinə yazsaq

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \left(\frac{RT}{M} + A_2 c^2 \right) = \frac{1}{M} + \frac{2A_2 c}{RT} \quad (12.22)$$

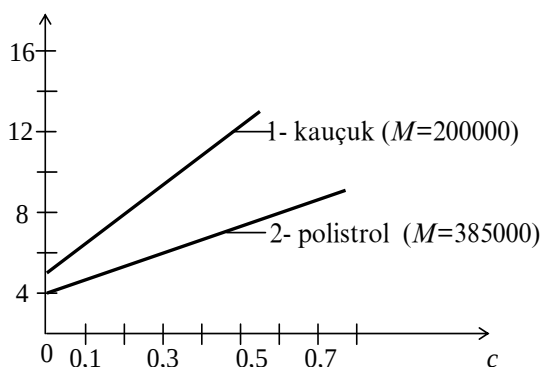
olar.

Molekulyar kütlənin qiymətini təcrübədən almaq üçün $\frac{Hc}{\tau} - c$ asılılığını $c=0$ qiymətinə ekstrapolyasiya edirlər və bu asılılığın Hc/τ oxunu kəsdiyi parça

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} \quad (12.23)$$

qiymətini alır. Şəkil (12.5)-də misal olaraq butadienstirool kauçuku və polistrol üçün $\frac{Hc}{\tau} - c$ asılılığı göstərilmişdir.

Qeyd edək ki, işığın səpilməsi metodu ilə polimerin ortaçəki molyar kütləsi təyin olunur.
Ebuloskopiya və krioskopiya metodları. Bu metodlar məhlulun təmiz həllediciyə nisbətən



Şəkil 12.5

qaynama temperaturunun artmasına və ərimə temperaturunun azalmasına əsaslanırlar.

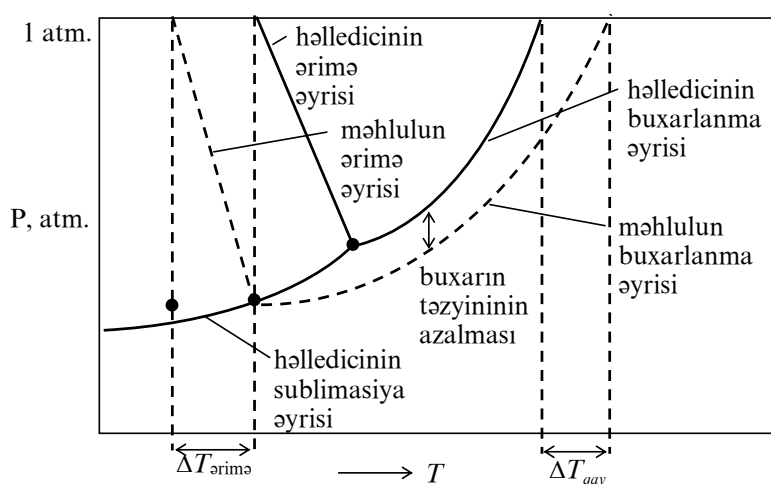
Həllediciyə uçucu olmayan (məsələn, polimer) maddə əlavə etdikdə məhlulun buxarının təzyiqi həlledicinin buxarının təzyiqinə bərabər olacaqdır. Lakin bu təzyiq təmiz həlledicinin buxarının təzyiqindən az olacaqdır. Ona görə məhlulun buxarının təzyiqinin xarici təzyiqə bərabər olması üçün, yəni qaynaması üçün onu müəyyən qədər qızdırmaq lazım olur. Beləliklə, məhlulun qaynama temperaturu həlledicinin qaynama temperaturundan böyük olur. Bu fərq aşağıdakı kimi olur:

$$\Delta T_{qay} = T_{qay}^{m\acute{e}h} - T_{qay}^{h\acute{e}lledici} \quad (12.24)$$

Digər tərəfdən əgər məhluldan təmiz həlledici kristallaşırsa, məhlulun temperaturu həlledicinin donma temperaturuna nəzərən o qədər aşağı salınmalıdır ki, məhlul və bərk həlledici eyni buxar təzyiqinə malik olaraq tarazlıqda olsunlar. Beləliklə, məhlulun donma temperaturu təmiz həlledicinin donma temperaturundan az olur.

$$\Delta T_{donma} = T_{donma}^{m\acute{e}h} - T_{donma}^{h\acute{e}lledici} \quad (12.25)$$

Deyilənlərin hamısı (12.6) şəkildə öz əksini tapır.



Şəkil 12.6

Uçucu olmayan həll olmuş komponentin hesabına qaynama temperaturunun artmasını temperaturun kiçik dəyişmələrində Klauzius-Klaneyron tənliyindən tapmaq olar (təmiz maye üçün)

$$\frac{\Delta P}{P \cdot \Delta T} = \frac{\Delta \bar{H}_{bux}}{RT^2} \quad (12.26)$$

Burada ΔP - təzyiqin dəyişməsi, P – təzyiq, T - temperaturu, R – universal qaz sabiti, $\Delta \bar{H}_{bux}$ - xüsusi buxarlanma istiliyidir. Bu tənliyi təmiz mayeyə uçmayan maddə daxil edildiyi hal üçün (məhlulun qaynama T_0 - nöqtəsinə) tətbiq etmək olar:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T_{qay}} = \frac{\Delta \bar{H}_{bux} P_1^0}{RT_0^2} \quad (12.27)$$

İdeal məhlul üçün isə təzyiqin azalması

$$\Delta P = X_2 \cdot P_1^0 \quad (12.28)$$

Burada $X_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$, P_1^0 - həlledicinin buxarının təzyiqidir.

(12.23) və (12.27)-dən

$$\Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2}{\Delta \bar{H}_{bux}} \cdot X_2 \quad (12.29)$$

Qaynama temperaturunun artmasını hesabladıqda adətən konsentrasiyanı $X_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ mol payı ilə yox, molyar konsentrasiya ilə (x) (1000 q həlledicidə həllolan molların sayı) ifadə edirlər. Onlar

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + x} \quad (12.30)$$

və $m \rightarrow 0$ olduqda

$$X_2 = \frac{x}{\frac{1000}{M_1}} \quad (12.31)$$

kimi əlaqədardırlar. (12.31)-i (12.29)-da yerinə yazsan

$$\Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2 M_1 X}{1000 \Delta \bar{H}_{bux}} = E \cdot x \quad (12.32)$$

olacaqdır. Burada M_1 – həlledicinin molyar kütləsi, E – ebuloskopik sabit və ya qaynama temperaturun molyar artımıdır.

Həll olan maddənin molyar kütləsini tapmaq üçün (12.29) ifadəsini başqa cür yazaq:

$$\Delta T_{qay} = E \cdot \frac{m_2 1000}{M_x m_1} \quad (12.33)$$

Burada m_2 və m_1 həllolan maddənin və həlledicinin qramlarla miqdarı, M_x – həllolan maddənin molyar kütləsidir. (12.33)-dən

$$M_x = E \cdot \frac{m_2 1000}{\Delta T_{qay} m_1} \quad (12.34)$$

alırıq.

Uçucu olmayan komponentin təsiri ilə həlledicinin donma (ərimə) temperaturunun azalmasının həllolan maddənin molekulyar kütləsindən asılılığının ifadəsini həlledicinin qaynama temperaturunun artmasının ifadəsini aldığımız yola analogi yolla almaq olar:

$$\Delta T_{\text{ər}} = \frac{RT_0^2 M_1 x}{1000 \Delta \bar{H}_{\text{ər}}} = K \cdot x \quad (12.35)$$

Burada $K = \frac{RT_0^2 M_1 x}{1000 \Delta \bar{H}_{\text{er}}}$ krisoskopik sabit adlanır.

x -ı əvvəlki qaydada polimerin molyar kütləsi (M_x) ilə əlaqələndirsək

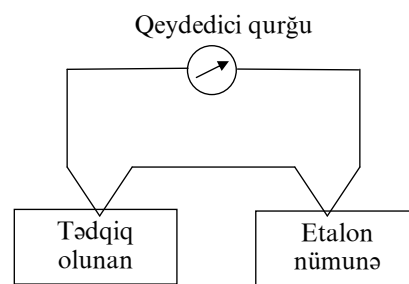
$$M_x = K \cdot \frac{m_2 1000}{\Delta T_{\text{er}} m_1} \quad (12.36)$$

alarıq.

Nəticəyə qeyd edək ki, polimerii xarakterizə edən çox vacib kəmiyyət olan molyar kütləsini bir çox fiziki-kimyəvi metodlarla da (diffuziya metodu, ultrasentufuqa metodu və s.) təyin etmək olar.

Diferensial termik analiz. Diferensial termik analiz metodu (DTA) və ya termik spektrometriya metodu temperaturdan asılı olaraq maddənin qızdırılmasını və ya soyudulmasını müşayiət edən istilik effektlərini öyrənməyə əsaslanır. Təcrübədə tədqiq olunan nümunə və inert etalon maddə eyni zamanda sabit sürətlə qızdırılır (və ya soyudulur) və temperaturdan asılı olaraq onların temperatur qradienti təyin olunur. Göstərilən asılılıq termoqramma və ya termik spektr adlanan əyri ilə təsvir olunur. deyilənlər sxematik olaraq 12.7-ci şəkildə göstərilmişdir.

Termoqramma maddədə baş verən müxtəlif keçidlərin temperaturunu, bu keçidlərin sürətini və bu keçidlərdə ayrılan (və ya udulan) istiliyi təyin etməyə imkan verir. Bu termoqrammada nümunəni lazım olan temperatura qədər qızdırmaq üçün lazım olan istilik selinin intensivliyinin temperaturdan asılılığı əks olunur. Diferensial termik analiz prinsipcə kalorimetriyadan fərqlənir, lakin onun kalorimetriya metodundan üstünlüyü metodun sadəliyində, ölçmə sürətinin böyüklüyündə və ölçülən parametrlərin temperaturdan asılılığının kəsilməz qeyd oluna bilməsindədir. Bu metod müəyyən dərəcələnmə aparıldığı halda termoqrammadan bilavasitə istilik tutumu əyrisini almağı imkan verir.



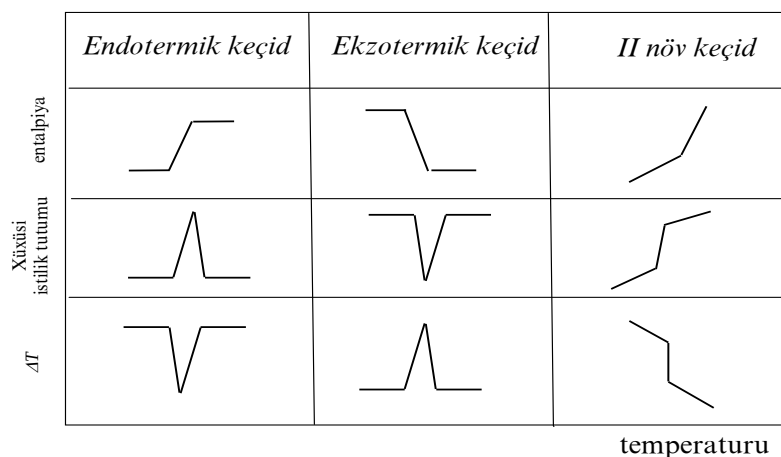
Şəkil 12.7

Polimerlərdə baş verən keçidləri üç əsas qrupa bölmək olar: istiliyin udulması ilə müşayiət olunan endotermik; istiliyin ayrılması ilə müşayiyyət olunan ekzotermik; və entalpiyanın sabit qalması ilə, lakin istilik tutumunun kəskin dəyişməsi ilə müşayiyyət olunan ikinci növ keçidlər adlanan keçidlər. Göstərilən üç növ keçidlər üçün temperaturun dəyişməsindən asılı olaraq entalpiyanın, xüsusi istilik tutumunun və ΔT -nin dəyişmələri sxematik olaraq 12.8-ci şəkildə təsvir olunmuşdur.

Diferensial termik analiz metodu ilə polimerlərdə baş verən fiziki keçidlərlə yanaşı kimyəvi reaksiyalarla müşayiət olunan keçidlər də geniş tədqiq olunur.

Polimerlərin şüşələşməsini (amorflaşmasını), kristallaşmasını, kristall-kristal keçidlərini, ərəntidən kristallaşmanı, ərəməni və s. fiziki keçidlər sferasına aid etmək olar.

Şüşələşmə prosesi polimerin amorf oblastlarının seqmentlərinin yürüklüyü (mütəhərrikliyi) ilə müəyyən olunur və polimerin kövrəkliyi ilə bilavasitə əlaqədardır. Polimerin so-yuq kristallaşması adətən ərəmə temperaturundan çox-çox aşağı, şüşələşmə temperaturundan isə yuxarı temperaturlarda baş verir. Kristall-kristal keçidləri nadir polimerlərdə baş verir.



Şəkil 12.8

Polimerlədə baş verən keçidlərin ən çox praktiki əhəmiyyətli ərinti-kristal keçiddir. Bu keçid faktiki olaraq termoplastik kristallik materialların istehsalının əsasını təşkil edir.

Diferensial termik analiz metodu ilə ən çox tədqiq olunan proses polimerin ərimə prosesidir. Əvvəla qeyd edək ki, polimerlər yalnız qismən kristallaşırlar. Polimerlərin ikifazlı strukturu haqqındakı təsəvvürlərə görə qismən kristallaşmış polimerlər tam nizamlı həndəsi oblastlardan və ya kristallitlərdən və onları hər tərəfdən əhatə edən amorf oblastlardan ibarətdir. Bu kristallitlərin ölçülərinə görə müəyyən paylanması mövcud olduğundan polimerlərin əriməsi müəyyən temperatur intervalında baş verəcəkdir. Adətən polimerin kristallik oblastlarının tam yox olması temperaturu «ərimə temperaturu» kimi qəbul olunur.

Diferensial termik analiz metodu ilə polimerlərin əriməsi prosesinin tədqiqi onların bir sıra fiziki xassələrinin: ərimə temperaturunun və ərimə temperaturu intervalının, ərimə istiliyinin, relaksasiya hadisəsinin və ərimə temperaturunun azalmasını və bir sıra struktur xüsusiyyətlərini: kristalliklik dərəcəsini, statik sopolimerlərin və blok-sopolimerlərin strukturunu, stereorequlyarlığını və s. təyin etməyə imkan verir.

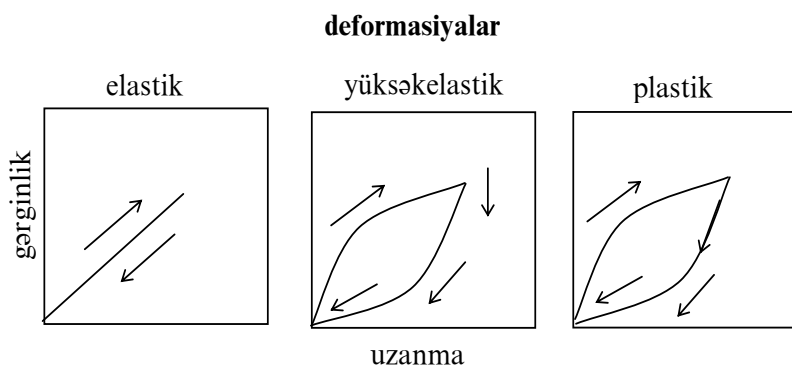
Bundan əlavə DTA metodu polimer qarışıqlarını identifikasiya və tərkibini müəyyənəlməyə imkan verir.

DTA metodu polimerlərin mexaniki deformasiyasını tədqiq etmək üçün geniş tətbiq olunur. Polimerlərin mexaniki deformasiyası istilik effektləri ilə müşayiət olunur. Mexaniki deformasiyanın istilik effektlərinin öyrənilməsi deformasiya prosesinin termodinamiası haqqında vacib məlumatlar verməklə yanaşı onun molekulyar təbiətini müəyyənəlməyə imkan verir.

Məlumdur ki, polimerlərdə deformasiya dönmə və dönməyən olur. Mövcud üç növ deformasiyadan – elastik, yüksəkəlastiki, plastik deformasiyalardan elastiki deformasiya həm mexaniki, həm də termodinamik dönmə prosesidir, yüksəkəlastiki deformasiya mexaniki olaraq zamana görə dönmə prosesidir, başqa sözlə nümunə gərginlik götürüldükdən sonra öz əvvəlki vəziyyətinə qaydır. Gərginlik – uzanma koordinatlarında bu proses qapalı histerezis ilgəyi ilə xarakterizə olunur (şəkil 12.9).

Plastik deformasiya mexaniki dönməyən prosesdən və koordinat başlanğıcına yığılmayan histerezis ilgəyi ilə xarakterizə olunur (şəkil 12.9). Hər iki proses, həm yüksəkəlastiki, həm də plastik deformasiya termodinamik dönməyən prosesdir. Histerezis ilgəyinin sahəsi deformasiya tsiklində deformasiyanın istilik şəklində səpilən enerji payını xarakterizə edir. Deyilənlərdən aydın olur ki, termodinamik dönmə dedikdə mexaniki dönmə nəzərdə tutulur, lakin bunun tərsi düzgün deyil.

Bir sıra elastiki polimerlərin deformasiyası daxili enerjinin artması ilə müşayiət olunur. Yüksəkəlastikli deformasiyada molekulyar zəncirlərin konformasiya imkanları azaldığından entropiyanın azalması ilə müşayiət olunur. Bu prosesə molekulyar səviyyədə baxsaq, polimerin elastikliyi molekullarda valent bucaqlarının və atomlararası məsafələrin dəyişməsi nəticəsində potensial enerjinin artması deməkdir.



Şəkil 12.9.

Termodinamikanın qanunlarına tabe olan deformasiyada sərf olunan iş sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi ilə ayrılan istiliyin fərqi bərabərdir.

$$W = \Delta E - Q \quad (12.37)$$

Deformasiya prosesində (12.37)-in sağ tərəfindəki birinci hədd sistem üzərində görülmə işi (bu qüvvənin uzunluğun dəyişməsinə hasilidir $z \cdot \Delta \ell$), ikinci hədd isə sistemin təzyiqlə həcm dəyişməsinin hasilinə bərabər olan işi ($-P\Delta v$) təsvir edir. Onda

$$W = z\Delta \ell - p\Delta v \quad (12.38)$$

yaza bilərik. $p\Delta v \ll z \cdot \Delta \ell$ olan halda

$$W = z\Delta \ell \quad (12.39)$$

olar.

İstiliyin dəyişməsi dönmən və dönməyən hissələrin cəminə bərabər olur. Dönməyən deformasiyada mexaniki işin bir hissəsi istilik şəklində səpilir ($\theta_{d-yən}$). Entropiyanın dəyişməsi istiliyin dönmən hissəsi ilə əlaqədardır. İzotermik proseslərdə nümunə öz əvvəlki vəziyyətinə qayıtdıqda bu istilik geri verilir.

Ona görə (12.37) ifadəsi

$$\begin{aligned} W &= \Delta E - Q = \Delta E - (Q_{d-n} + Q_{d-yən}) = \\ &= \Delta E - T\Delta S - Q_{d-yən} \end{aligned} \quad (12.40)$$

şəklində düşər. (12.40) ifadəsinə görə deformasiya enerjisinin bir hissəsi dönmən konformasiya sərbəst enerjisi və ya Helmhols sərbəst enerji ($\Delta E - T\Delta S$), digər hissəsi isə ($Q_{d-yən}$) istilik şəklində səpilir.

Qeyd edək ki, deformasiyanın tam ölçülən enerjisinin hansı hissəsinin dönmən, hansı hissəsinin dönməyən olduğunu demək çətinidir.

Helmhols sərbəst enerjisi izotermik proseslərdə sistem üzərində görülmə işə ekvivalentdir.

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S - W \quad (12.41)$$

(12.39) və (12.41)-i ℓ -ə görə diferensiallasaq

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \ell} \right)_T = \left(\frac{\partial W}{\partial \ell} \right)_T \equiv Z = \left(\frac{\partial E}{\partial \ell} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial \ell} \right)_T \quad (12.42)$$

alaraq. (12.41)-dən görünür ki, elastiki (12.42) deformasiyanın enerjisi energetik və entropiya toplananından ibarətdir.

§12.3. Optik fırlanmanın dispersiyası (OFD)

Optik aktivlik elektromaqnit şüalanmasının maddə ilə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Müstəvi polarizəlanmış işığa amplitudları bərabər, fazaları isə bərabər və bir-birinin əksinə yönəlmiş iki dairəvi polarizəlanmış şüanın superpozisiyası kimi baxmaq olar. Bu iki komponent optik aktiv maddədən keçdikdə sındırma əmsallarının müxtəlifliyi hesabına (n_1 , n_2) müxtəlif sürətlərə malik olurlar. Bu isə öz növbəsində onların arasında fazalar fərqi yaranmasına və polarizasiya müstəvisinin fırlanmasına səbəb olur. Verilmiş molekulun yaratdığı optik fırlanma onun gücü əksi olan molekulun fırlanmasına qiymətcə bərabər, istiqamətcə əksinə yönəlmiş olur. Polarizəetmə müstəvisi saat əqrəbi istiqamətində fırlanırsa, o sağa fırlanan və ya müsbət fırlanma, saat əqrəbinin əksinə fırlanıqda isə sola fırlanan və ya mənfi fırlanan adlanır.

Maddələrin işığın polarizasiya müstəvisini fırlatma qabiliyyəti

$$[\alpha]_\lambda = \alpha/c \quad (12.43)$$

məxsusi fırlanma ilə xarakterizə olunur. Burada $\alpha - \lambda$ uzunluqlu dalğanın dərəcələrlə fırlanma bucağı, ℓ - işığın optik aktiv maddədə desilitrlərlə getdiyi yol, c - optik aktiv maddənin q/ml-lərlə ifadə olunan konsentrasiyasıdır. Polimerlər üçün əsasən zəncirin monomerinə (manqasına) düşən orta fırlanmadan istifadə olunur:

$$[m]_\lambda = M_0 [\alpha]_\lambda / 100 \quad (12.44)$$

Burada M_0 – monomer manqanın molekulyar kütləsidir. Optik fırlanma düşən işığın dalğa uzunluğundan, temperaturdan və həlledicinin təbiətindən güclü asılıdır.

Optik fırlanmanın dispersiyasını dəqiq ölçmək üçün mühitin sındırma əmsalının dispersiyasını nəzərə almaq lazımdır. Bunun üçün bir çox hallarda Şellmeyer düsturundan istifadə edirlər:

$$n^2 = 1 + a\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_0^2) \quad (12.45)$$

burada a və λ_0 - sabitlərdir.

Optik fırlanma ilə (α) dalğa uzunluğu arasındakı əlaqəni tapmaq üçün ilk nəzəri cəhd Drude tərəfindən edilmişdir. $\alpha(\lambda)$ üçün o aşağıdakı tənliyi almışdır:

$$[\alpha]_\lambda = \sum_i [k_i / \lambda^2 - \lambda_i^2] \quad (12.46)$$

burada λ_i i -ci optik aktiv elektron keçidinin dalğa uzunluğu, k_i – i -ci keçidin fırlandığı gücü ilə mütənasib sabitdir. Əgər ölçmələr optik aktiv udulma zolağından çox-çox uzaq dalğa uzunluqlarında aparılırsa. (12.46) tənliyi $|\lambda_i - \lambda_c^2| \ll |\lambda^2 - \lambda_c^2|$ şərti daxilədir

$$[\alpha]_\lambda = k / \lambda - \lambda_c^2 \quad (12.47)$$

burada k və λ_c sabitlərdir.

Bəzi hallarda optik aktiv udulma zolağın ölçmələr aparılan dalğa uzunluğu oblastına düşərsə, onda λ_c dispersiya sabiti bu zolağın yerini göstərir.

Müəyyən olunmuşdur ki, bəzi hallarda OAD iki hədlə Drude tənliyi ilə təsvir olunur:

$$[\alpha]_\lambda = k_1 / (\lambda^2 - \lambda_1^2) + k_2 / (\lambda^2 - \lambda_2^2) \quad (12.48)$$

Bu tənliyi Louri həll etmişdir və onun təsnifatına görə hədlə Drude tənliyinə (12.47) tabe olan dispersiya sadə və ya normal, yalnız ikihədlə Drude tənliyi ilə (12.48) təsvir oluna bilən dispersiya isə anomal hesab olunur. Birinci dispersiyada ikinci dispersiyadan fərqli olaraq nə maksimum, nə minimum, nə də çönmə müşahidə olunmur və sıfırdan keçmir. Optik fırlanmanın dispersiyası müxtəlif təbiətli makromolekulları tədqiq etmək üçün geniş tətbiq olunur. Fitts və Kirkvud və Moffit bir-birilərindən asılı olmayaraq polinqin təklif etdiyi α -spiralın optik aktivliyinin nəzəriyyəsini vermişlər. Moffit göstərmişdir ki, α -spiraldakı peptid rabitələrindəki bir-biriləri ilə

qarşılıqlı təsirdə olan eksitoplar sistemi təşkil edirlər və bu zaman hər bir elektron keçidinə Drude tənliyinin iki həddi uyğun gəlir. Bu təsəvvirlərin əsasında Moffit

$$[m']_{\lambda} = a_0 \lambda_0^2 (\lambda^2 - \lambda_0^2) + b \lambda_0^4 (\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 \quad (12.49)$$

(12.49)-dəki a_0 , b_0 və λ_0 sabitləri $[m'](\lambda^2 - \lambda_0^2) - \frac{1}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ asılılığında qrafik olaraq təyin

edilmişdir (λ_0 elə seçilmişdir ki, bu asılılıq düz xətt versin).

(12.49) tənliyi α -spiralların optik fırlanmanın dispersiyasından alınan nəticələri izah etmək və zülallların spirallıq dərəcəsinin hesablamaq üçün çox əlverişlidir.

Optik fırlanmanın dispersiyası metodu zülallarda amil turşuları qalınlarının ardıcılığını və kovalent rabitələri xarakterizə edən birli quruluşu, polipeptid zəncirlərinin nizamlı struktur elementlərinə çevrilən düzlüyünü (məsələn, α -spiral) xarakterizə edən ikili quruluşu polipeptid zəncirlərinin yan qruplarının bir-birinə nəzərən düzlüyünü xarakterizə edən üçlü quruluşu tədqiq etmək üçün çox yararlıdır.

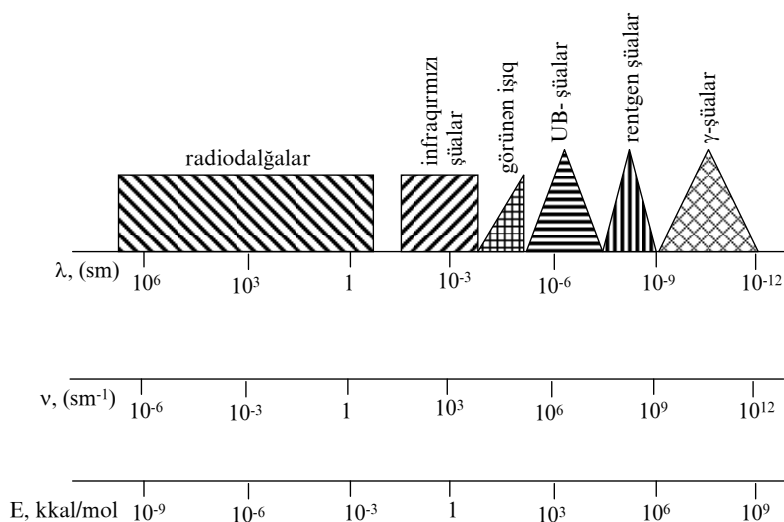
Qeyd edək ki, bu metodla bir çox polipeptidlər üçün spiral yumaq faza keçidləri və digər konformasiya çevrilmələri geniş tədqiq edilmişdir.

§12.4. Spektroskopiya metodları

Molekulyar spektrlər. Elektronların atomlarda hərəkətlərinin kvant-mexaniki xarakterli olması hesabına yaranan diskret enerji səviyyələri arasındakı keçidlər nəticəsində udulma və şüalanma atom spektrləri alınır. Molekullarda elektronların hərəkətindən başqa atom nüvələri də bir-birilərinə nəzərən yerlərini dəyişirlər və bu hərəkətlər nəticəsində atomların rəqsi və müəyyən bir kütlə mərkəzi ətrafında fırlanması baş verir. Bu hərəkətlər də kvantlanır, lakin nüvələrin kütlələrinin böyük olması nəticəsində onların enerji səviyyələri bir-birinə çox yaxın olur

$$(E_2 - E_1 = h\nu, \quad \nu \sim \frac{1}{M}).$$

Adətən molekulların udulma spektri tədqiq olunur. Bunun üçün işıq maddədən keçdikdə onun dalğa uzunluğunun hansı qiymətində udulması müəyyən olunur. Şüalanma kvantını udaraq molekul bir enerji səviyyəsindən digər enerji səviyyəsinə keçir. Enerjisi yalnız bu keçidlərin enerjisinə bərabər olan kvantlar molekul tərəfindən udulur. Emission spektrlərində olduğu kimi udulma spektri də molekulun enerji səviyyələri haqqında məlumat almağa imkan verir. Beləliklə molekulların üç növ spektri mövcud olur: elektron keçidləri spektri, rəqs spektrləri (vibrasiya spektrləri və fırlanma spektrləri (rotasiya spektrləri)). Şəkil 12.10-da molekulun halının müxtəlif dəyişmələrinə uyğun şüalanmanın enerjisi, dalğa ədədi və dalğa uzunluqları götürülmüşdür.



Şəkil 12.10

Molekullarda fırlanma keçidlərinə uyğun enerji ən kiçik olur. Fırlanma spektrləri elektromaqnit dalğası şkalasında uzaq infraqırmızı oblastda müşahidə olunur. Bu spektrləri «təmiz» halda almaq olur.

Rəqs fırlanma keçidlərinin enerjisindən təqribən 10 dəfə böyük olur. Molekulun rəqsi hərəkətinin dəyişməsi mütləq onun fırlanma hərəkətinin dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Rəqsi keçidlərin spektrini «təmiz» halda almaq mümkün deyil. Onlar bir-birinin üzərinə düşərək rəqsi-fırlanma spektrlərini verirlər.

Molekullarda elektron keçidlərinə bir neçə elektronvolt enerji uyğun gəlir. Bu halda şüalanma görünən və ultrabənövşəyi oblasta düşür. Elektronların keçidləri rəqsi və fırlanma hərəkətlərində dəyişmələrlə müşayiət olunur. Bu halda bütün üç spektr növlərinin toplusu müşahidə olunur.

Polimer molekullarında molekulun bütövlükdə, ayrı-ayrı manqaların kvantlanmış hərəkətlərinin enerji səviyyələri arasındakı keçidlər nəticəsində udulan və ya şüalanan dalğaların (kvantların) dalğa uzunluqları əsasən elektromaqnit şkalasının infraqırmızı oblastına düşür. Infraqırmızı spektroskopiyaya metodu kiçik molekul birləşmələrinin tədqiqində əvəzəlməz bir metod olduğunu nəzərə alsaq, bu metodun böyük molekulların tədqiqində də böyük rol oynayacağına heç vaxt şübhə olmamışdır.

Infraqırmızı spektroskopiyaya metodu ilə polimerləri tədqiq etdikdə ilk növbədə spektrdə meydana çıxan udulma zolaqlarının mənşəyini təyin etmək lazımdır. Bundan ötrü polimer molekulunda olan kiçikmolekul birləşmələrinin xarakteristik funksional qrupların rəqs tezliklərini müəyyən etmək lazımdır. Sonra polimer molekulunun simmetriyasını təhlili etməklə rəqslərin seçilmə qaydasını öyrənmək lazımdır. Məsələn, əgər polimerdə hidrogen atomu varsa (praktiki olaraq həmişə olur), onda hidrogen atomu tam və ya qismən deuterium atomu ilə əvəz olunmuş təbiətə yaxın birləşmələri öyrənmək daha faydalıdır. Bu hidrogenə uyğun və digər tezlikləri identifikasiya etməyə imkan verir. Bundan əlavə bir çox polimer nümunələri bu və digər yolla istiqamətləndirilə bilər və infraqırmızı polarizə olunmuş işıqda onların spektrləri alın bilər. Polarizə olunmuş işıqda alınmış spektrlər maksimal udulma olan istiqamətləri təyin etməyə imkan verir. Spektrin zolaqlarının polarizasiyası və rəqslərin təbiəti müəyyən olunduqdan sonra polimer molekulunun quruluşu haqqında müəyyən mülahizələr söyləmək olar. Digər tərəfdən polimer molekulunun və ya kristalının quruluşu məlumdursa müşahidə olunan polarizəlanmış zolaqlar spektrin identifikasiyası üçün istifadə oluna bilər. Deyilənlərdən görürük ki, deuteriumlaşdırmadan və polarizasiya texnikasından istifadə etməklə İQ spektrlərindən polimerlərin quruluşu haqqında çoxlu məlumatlar almaq olar. Polimer molekulunda hidrogenin deuteriumla əvəz olunması güc sabitlərini dəyişmir, lakin atom kütlələrindən asılı olan rəqs tezlikləri dəyişir.

Beləliklə, polimerin infraqırmızı oblastda spektrini təcrübədən alıb, bu spektri polimer

molekulundakı müxtəlif rabitələrin (CH, O-H, CO və s.) valent rəqsləri, deformasiya rəqsləri ilə identifikasiya etməklə molekulun quruluşu, onun müxtəlif struktur vahidlərini, fırlanma və rəqsi hərəkətləri haqqında geniş məlumatlar almaq olar. Müxtəlif polimerlər üçün İQ spektroskopiyası metodu ilə alınan nəticələri və onların geniş təhlili bir çox monoqrafiya və xülasələrdə geniş şərh edilmişdir (istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısına bax).

Nüvə maqnit rezonansı. Nüvə maqnit rezonansı (NMR) fizikanın radiospektroskopiya adlanan oblastına aid olan hadisələr qrupuna daxildir. Bu hadisələrin xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onlarda mikrohissəciklərin müəyyən şərtlər daxilində enerji səviyyələri arasında məcburi keçidləri müşahidə olunur. Bu keçidlər isə öz növbəsində radiotezliklər diapazonunda elektromaqnit şüalanması və ya udulması ilə müşayiət olunurlar. Nüvə maqnit rezonansı hadisəsində söhbət atom nüvələrinin xarici maqnit sahələrində özlərini aparmaqlarından gedir.

Toplanmış təcrübə nəticələri göstərir ki, bir çox atom nüvələri məxsusi hərəkət miqdarı momentinə və onunla bağlı maqnit momentinə malikdirlər (nüvənin məxsusi momentinin olması hitetizini 1924-cü ildə Pauli atom spektrlərinin ifrat incə quruluşunu izah etmək üçün irəli sürmüşdür).

Maqnit ($\vec{\mu}$) və $\vec{M}$ momentlərin vektorları

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{M} \quad (12.50)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar. Burada $\gamma = e/2m_Hc$ maqnit momentinin qiymətinin mexaniki momentə olan nisbətini xarakterizə edən hiromaqnit nisbətidir (e – nüvənin yükü, m_H – nüvənin kütləsi, c – işığın boşluqdakı sürətidir).

Təcrübə olaraq müəyyən edilmişdir ki, istənilən atom nüvəsi üçün məxsusi hərəkət miqdarı momentinin (mexaniki momentin) uzunluğu

$$M = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (12.51)$$

düsturu ilə ifadə olunur. J ədədi nüvənin spin ədədi və ya sadəcə olaraq spini adlanır. Təcrübə faktları nüvənin spinin onu təşkil edən elementar hissəciklərin (protonların, neytronların) spinlərinin müəyyən kombinasiyası olduğunu söyləməyə imkan verir. Qeyd edək ki, əgər nüvənin kütlə ədədi cüt, sıra nömrəsi isə (nüvədəki protonların sayı) təkdirsə onda nüvənin spini tam, kütlə ədədi (nüvənin protonlarının və neytronlarının sayı) təkdirsə spin yarım tam və nəhayət həm kütlə ədədi, həm də sıra nömrəsi cütdürlərsə onda nüvənin spini sıfır bərabər olur.

Müəyyən olunmuşdur ki, elektronların maqnit və mexaniki momentləri kimi atom nüvəsinin maqnit və mexaniki momentlərinin xarici maqnit sahəsi istiqamətindəki proeksiyaları (Ştern, Qerlaq, Friş) kvantlanmış olurlar və H maqnit sahəsində

$$\mu_H = \gamma \hbar J; \gamma \hbar (J-1); \dots; -\gamma \hbar J \quad (12.52)$$

qiymətlərindən birini alırlar. Nüvənin xarici sahədəki enerjisi

$$E = -\vec{\mu} \vec{H} = -\mu_H \cdot H \quad (12.53)$$

olduğundan onun aldığı diskret qiymətlər

$$E = -\gamma H \hbar J; -\gamma H \hbar (J-1); \dots; -\gamma H \hbar J \quad (12.54)$$

kimi olur. Enerji səviyyələri ekvidistantdırlar və iki qonşu səviyyələr arasındakı məsafə.

Xarici sabit maqnit sahəsində (H) olan nüvə sistemində enerji kvantı ($\hbar \omega$) enerji səviyyələri arasındakı $\Delta E = 2\mu H$ məsafəsinə bərabər olan və xarici sabit sahəyə perpendikulyar müstəvidə dairəvi polyarizəlanmış həyəcanlaşdırıcı H_1 , sahəsi ilə təsir etsək

$$\hbar \omega = 2\mu H \quad (12.55)$$

nüvə sistemi bu enerjini udaraq əsas səviyyədən həyəcanlanmış səviyyəyə keçər. Bu hadisə nüvə maqnit rezonansı hadisəsi adlanır. (12.55)-dən

$$\omega = \gamma H \quad (12.56)$$

rezonans sürətini alırıq. Məsələn, $H=15000c$ olarsa protonların ($\gamma = 2,6710^4 Hc/e$) rezonans tezliyi $\omega = 63 MHc$ olar.

Nüvə maqnit rezonans udulması hadisəsi atom dəstələrində ilk dəfə Rabi, makroskopik maddələrdə isə Parsel və Blox tərəfindən müşahidə olunmuşdur.

Makroskopik cisimlərdə nüvə maqnit rezonansı udulmasının müşahidə olunmasının mümkünlüyü onunla izah olunur ki, belə maddələrdə müxtəlif enerji səviyyələrində yerləşən atom nüvələri sistemi ilə nüvəni özündə saxlayan və onunla birlikdə istilik hərəkətində olan molekulyar sistem («qəfəs») arasında enerji mübadiləsi həmişə mövcuddur.

Spin sistemi ilə «qəfəs» arasındakı enerji mübadiləsi prosesi spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri və ya spin-qəfəs relaksasiyası adlanır. Spin qəfəs relaksasiyası enerjinin rezonans yaradan xarici dəyişən (həyəcanlaşdırıcı) sahədən spin-sisteminə və spin sistemindən maddənin istilik hərəkətində olan hissəciklərinə istiqamətlənmiş verilməsinə gətirib çıxarır. Həyəcanlaşdırıcı sahənin enerjisinin udulan qiyməti nüvə maqnit rezonansı spektrometrlərində təyin olunur. Bu qurğu ilə eyni zamanda vahid zamanda udulan enerjinin sahənin müxtəlif qiymətlərində onun pozulmasından, yəni ($\omega - \gamma H$) fərqindən rezonans xətti adlanan asılılığını tədqiq etmək olar.

Yuxarıda deyilənlərdən görünür ki, nüvə maqnit rezonansının qarşısında duran əsas məsələ onun müşahidə olunmasının mümkünlüyünün əsasını təşkil edən spin qəfəs relaksasiyası proseslərinin tədqiqidir.

Nüvə maqnit rezonansı udulması xəttlərinin tədqiqi onu maddənin quruluşunu analiz etmək üçün ən güclü metoda çevirən iki kəşfə gətirib çıxartdı:

1) müəyyən olundu ki, bərk cisimlərdə hissəciklərin yürüklüyünün çox kiçik olması nəticəsində atom nüvələrinə kristallik qəfəsdə onların qonşularının düzülüşündən asılı olan sabit daxili maqnit sahələri təsir edir və bu sahələr toplanaraq nüvə olan yerdə xarici maqnit sahəsini dəyişərək atom nüvələrinin rezonans tezliklərini və NMR xəttini müxtəlif cür dəyişir;

2) nüvə spinlərinin bilavasitə maqnit qarşılıqlı təsirləri nəticəsində spin sisteminin özünün spinlərinin arasında enerji mübadiləsi baş verir. Bu proses spin-spin relaksasiyası adlanır. Spin-spin sistemində enerji tarazlığı spin-qəfəs sistemindəki enerji tarazlığından çox-çox böyük sürətlə baş verir. Ona görə belə sistem özünü xarici qeyri-bircinsli maqnit sahəsində asılı olmayan spinlər sistemi kimi deyil, geniş rezonans tezlikləri spektri olan bütöv, vahid sistem kimi aparır.

Bərk cisimlərdə rezonans xəttləri adətən çox enli olurlar və kristallik qəfəsin strukturu ilə müəyyən olunurlar. NMR xəttini tədqiq edilməsi qəfəsin parametrləri ilə rezonans xəttinin parametrləri arasında kəmiyyətə asılılığı müəyyən etməyə imkan verir.

Mayələrdə, molekulların intensiv istilik hərəkətləri nəticəsində bu növ maqnit qarşılıqlı təsirləri (birbaşa spin-spin qarşılıqlı təsirləri) praktiki olaraq sıfıra ortalasır (lokal maqnit sahələrinin orta qiyməti sıfıra bərabər olur). Bunun nəticəsində molekulun müxtəlif maqnit qeyri-ekvivalent atomlarına məxsus olan nüvələrin rezonans tezlikləri arasındakı çox kiçik fərqi müəyyən etmək mümkün olur. Bu, molekullardakı atomların və ya atom qurpllarının müxtəlif elektron əhatələrinin müxtəlif olması ilə əlaqədardır. Rezonans tezlikləri arasındakı bu cüzi fərq rezonansını *kimyəvi sürüşməsi* və ya sadəcə *kimyəvi sürüşmə* adlanır.

Lakin, qeyd etmək ki, istilik hərəkəti nüvələrin valent örtüklərinin cütləşmiş elektronları vasitəsi ilə qarşılıqlı təsirlərini (dolayı spin qarşılıqlı təsiri) sıfıra ortaladırmır. Ona görə təmiz mayələrin spektral xəttləri molekulun strukturu ilə müəyyən olunan bir sıra ensiz xəttlərdən ibarət olur. Belə spektrlərdə xəttlər çox sıx yerləşirlər və ona görə mayələrin NMR spektrləri yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan qurğular tələb edir (yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik NMR spektrometrləri).

Nüvə maqnit rezonansı udulması metodu polimerləri və polimer məhlullarını tədqiqat etmək üçün istifadə olunur çox nadir və önəmli metodlar içərisində birincilərdən və bəlkə də birincisi hesab oluna bilər. Hər şeydən əvvəl qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərdə spin qəfəs relaksasiya prosesləri çox mürəkkəb xarakter daşıyır. Polimerlərin dielektrik, dinamik və c xassələrini tədqiqi göstərir ki, onlarda molekulyar hərəkətlərin tezlik spektri çox genişdir. Bir çox hallarda molekulyar hərəkətlər kooperativ xarakter daşıyır. Ona görə kiçik molekul birləşmələrə tətbiq olunan ən sadə spin-qəfəs relaksasiyası nəzəriyyəsi polimerlərə müəyyən şərtlər daxilində tətbiq oluna bilər. Buna baxmayaraq nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasının üç əsas metodları enli xəttlər NMR metodu, yüksək ayırdetmə NMR metodu və relaksasiya metodu (spin-exo) polimerləri tədqiq

etmək üçün müvəffəqiyyətlə tətbiq olunurlar.

Enli xəttlər nüvə maqnit rezonanslı metodu bərk cisimləri, o cümlədən polimerləri tədqiq etmək üçün geniş istifadə olunur. Bərk cisimlərdə molekulların istilik hərəkəti kəskin məhdudlaşmış olduğundan spin sistemi ilə molekulyar sistem (qəfəs) arasında enerji mübadiləsi çətinləşir. Ona görə bərk cisimlərdə spin-qəfəs relaksasiya müddəti (T_1) maye cisimlərdən bir neçə tərtib böyük olur. Lakin bəzi hallarda, bərk cisimdə paramaqnit yonları aşqarları olduqda bu fərq xeyli azalır.

Bərk cisimlərdə molekulların sərbəst hərəkətləri məhdud olduğundan dipol qarşılıqlı təsirlərin maqnit sahələri ortalasmış və ona görə də NMR xəttinin eni çox böyük olur. Spinlərin belə tərpənməz sistemdə maqnit momentlərinin paylanması rezonans xəttinin formasını, müəyyənləşdirir. Bu isə öz növbəsində bərk cismin quruluşu haqqında məlumat almağa imkan verir.

Sadə halda, bərk cisim qarşılıqlı təsirdə olan izolə edilmiş cütlər kimi qəbul edilir. Bu halda hər bir nüvə digər nüvənin olduğu yerdə əlavə daxili

$$h = \pm \frac{3}{4} \gamma \hbar r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (12.56)$$

sahəsini yaradır. Burada r – nüvələr arasındakı məsafə, θ - onları birləşdirən düz xəttlə maqnit sahəsi arasındakı bucaqdır. Belə cismin NMR spektri molekullararası qarşılıqlı təsirlər hesabına enləşmiş iki xəttəndən ibarət olacaqdır. Bu xəttlər xarici sahənin

$$H = \frac{\omega_0}{\gamma} \pm \frac{3}{4} \gamma \hbar r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (12.57)$$

qiymətlərində müşahidə olunacaqdır. Xəttlər arasındakı məsafə kristalın oriyentasiyasından asılıdır: $3 \cos^2 \theta = 1$ olduqda xəttlər birləşirlər, $\cos^2 \theta = 0$ olduqda isə xəttlər arasındakı məsafənin qiyməti $3 \gamma \hbar r^{-3}$ olur və bu spektr vasitəsilə atom nüvələri arasındakı məsafəni tapmaq olar.

Polimerləri tədqiq etmək üçün NMR spektrinin ən vacib parametrlərindən biri olan NMR xəttinin ikinci momentindən də geniş istifadə olunur. Ümumi halda xəttin n -ci momenti ΔH_n (sadəcə olaraq baxılan qrupun nüvələrinə təsir edən daxili sahənin intensivliyinin kvadratının orta qiymətidir) NMR xəttinin forması ilə

$$\Delta H^n = \int_{-\infty}^{\infty} h^n g(h) dh \quad (12.58)$$

ifadəsi ilə əlaqədardır. Burada $g(h)$ paylama funksiyasıdır, n – momenti tərtibidir.

Nüvə maqnit rezonansı xəttinin eni, forması və ikinci momentin polimer zəncirinin haçalanma dərəcəsindən, stereorequlyarlığından, kristallik dərəcəsindən və c kəskin asılıdır. Bu kəmiyyətlərin təcrübədən tapılmış qiymətləri ilə nəzəri hesablamalardan alınmış qiymətlərinin müqayisəsi polimerin molekulyar strukturu haqqında məlumat almağa imkan verir. Oriyentasiya olunmuş polimerlərdə – liflərdə və nazik təbəqələrdə nmr spektri nümunənin maqnit sahəsində fırlanmasından asılıdır və NMR metodu vasitəsilə polimerlərdə makromolekulların və kristallitlərin oriyentasiya xarakterini öyrənmək olar. NMR xəttinin eni və forması polimerlərdə baş verən fiziki və kimyəvi proseslərdən – polimerləşmə prosesindən, zəncirlərin tikilməsi prosesindən, destruksiya prosesindən və s. də kəskin asılıdır. Bu metod bu proseslərin kinetikasını öyrənməyə imkan verir.

Yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik nüvə maqnit rezonansı metodu polimerlərin məhlullarını və erintilərini tədqiq etmək üçün geniş istifadə olunur. Kimyəvi sürüşməyə və spin-spin parçalanmasına görə polimer makromolekulunun quruluşu haqqında məlumat almaq olar. Bu metod polimerlərin stereorequlyarlıqlarını öyrənməkdə xüsusi müvəffəqiyyətlər qazanmışdır. Bir sıra polimerlər üçün monomer manqallarının polimer zəncirinə birləşmə qaydası müəyyən edilmişdir. Nüvə maqnit rezonansı spektrinin dəyişməsi məhlulun molekulyar hərəkətlərin xarakteri haqqında məlumat almağa imkan verir. Nüvə maqnit rezonansı metodu polimerlərin funksional qrupların kimyəvi reaksiyalarını, ion mübadiləsi reaksiyalarını, məhlulda hidrogen

rabitələrini əmələ gəlməsini və s. öyrənməyə imkan verir.

Spin – exo metodu çox böyük dəqiqliklə polimerlərdə relaksasiya müddətlərinin təyin olunmasına imkan verir. Molekulyar hərəkətlərin tədqiqi spin-exo metodu ilə enli xəttlər NMR metoduna nəzərən daha dəqiqliklə tədqiq olunur. Bu metodla bəzi hallarda polimerin molekulyar kütləsini və onun paylanması müəyyən etmək və polimer sistemində diffuziya əmsalını ölçmək olur.

Mövzu № 2. Məxsusi, Ən böyük və ən kiçik Nyuton özlülükləri. Axmanın aktivləşmə enerjiləri.

§7.1. Makromolekulların məhlullarının özlülüğü

Yüksəkmolekullu birləşmələrin (polimerlərin) məhlulları kiçikmolekullu birləşmələrin məhlulları ilə müqayisədə bir sıra xarakterik xüsusiyyətlərə malikdirlər. Məsələn, bu məhlullar temperaturdan kəskin asılı olan, konsentrasiyadan xətti asılı olmayan, məhlulun axma sürətinin qiymətindən asılı olaraq dəyişən, «anomal» böyük özlülüyə malik olan məhlullardır. Polimer məhlullarının özlülüğünün göstərilən bu xüsusiyyətlərinin səbəblərinin tam məlum olmamasına baxmayaraq təcrübi faktlar və nəzəri hesablamalar onların xassələrini əvvəlcədən bilməyə və onların alınmasında baş verən texnoloji prosesləri idarə etməyə imkan verirlər. Polimer məhlullarının tədqiqində təmiz mayələrin quruluşlarının nəzəriyyəsinin və özlülüklərinin mexanizminin öyrənilməsi sahəsində əldə olunan nəticələrə əsaslanmaq olar. Lakin buna baxmayaraq həm kiçik molekul, həm də yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının özlülüklerini tədqiq etdikdə bir çox çətinliklər meydana çıxır.

Əgər məhlulda eyni növ molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir ilə müxtəlif növ (tip) molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir eyni olarsa, başqa sözlə, əgər aktivləşmə enerjisi məhlulun konsentrasiyasından asılı olmazsa, onda məhlulun özlülüğünün konsentrasiyadan asılılığı xətti asılılıq olardı.

Lakin müxtəlif növ molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən E_{12} adgeziya enerjisi eyni növ molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən kogeziya enerjisinə nəzərən üstünlük təşkil etdikdə ($2E_{12} > E_{11} + E_{22}$) U_{12} aktivləşmə enerjisi U_{11} və U_{22} -dən böyük olmalıdır ($U_{12} > U_{11}, U_{22}$). Ona görə də aktivləşmə enerjisinin orta qiyməti konsentrasiya (c) artdıqda artır və η - c əyrisi maksimumdan keçir. Əksinə, $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$ və $U_{12} < U_{11}, U_{22}$ olduqda isə η - c əyrisi minimumdan keçir.

Frenkel təmiz mayələrdə olduğu kimi məhlullarda da

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta u}{KT}} \quad (7.1)$$

olduğunu qəbul edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, özlülüğün loqarifmi ilə müxtəlif və eyni növ molekulların aktivləşmə enerjilərinin fərqi arasında sadə xətti asılılıq mövcud olmalıdır.

$$\lg \eta = \text{const} + (\Delta U_{12} - \Delta U_{11})c \quad (7.2)$$

Lakin, aydındır ki, məhlulda həll olan maddənin və həlledicinin molekulları arasında qarşılıqlı təsir olduğundan nə özlülüğün, nə də onun loqarifminin sadə additivliyi ola bilməz və yekun özlülük əmsalının öz ifadəsində müxtəlif növ molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən əlavə hədd daxil olmalıdır. Bu vəziyyət müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən nəzərə alınaraq η - c əyrisinin adgeziya və kogeziya enerjilərinin nisbətlərindən asılı olan müxtəlif formalarını izah edən müxtəlif mürəkkəb düsturlar verilmişdir. Yuxarıda deyilənlər və düsturlar həlledici ilə həll olan maddələrin molekullarının ölçülərinin təxminən eyni tərtibdə olduğu kiçikmolekullu birləşmələrin məhlulları üçün doğrudur. Lakin bu düsturları həll olan maddənin və həlledicinin molekullarının ölçüləri bir-birindən çox fərqli olan məhlullar üçün tətbiq etmək mümkün olmur. Bu halda aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi bu sistemlərin özlülüğünü bir o qədər dəyişmir və məhlulda aktivləşmə enerjisini həlledicinin aktivləşmə enerjisinə bərabər götürmək olar. Lakin (7.1) düsturundakı eksponentin A əmsalı həlledicinin özlü axmasının xarakterinin dəyişməsi hesabına kəskin sürətdə dəyişir. Bu isə həlledicinin molekullarının onda həll olmuş makromolekullar və asılmış hissəciklərə yapışması ilə əlaqədardır. Belə qarşılıqlı təsir mayədə sürət qradientinin bərabər paylanması pozur. Qeyd edək ki, makromolekul və mayədə asılmış zərrəciklərin ölçüləri böyük olduğca sürət qradientinin bərabər paylanması daha çox pozulur. Polimer məhlullarının qeyri-adi böyük özlülüyə malik olması məhz yuxarıda qeyd olunanlarla izah olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının, eləcə də kolloid məhlulların özlülükləri əsasən məhlulda mövcud olan həndəsi və hidrodinamik amillərdən asılıdır.

§7.2. Sferik hissəciklərin suspenziyasının özlülüğü

Sferik hissəciklərin suspenziyasının nəzəriyyəsi Eynşteyn tərəfindən verilmişdir. Bu nəzəriyyədə qəbul olunur ki, mayedə asılı vəziyyətdə olan hissəciklər onun tərəfindən islanır, hissəciklərin ölçüsü həlledici molekullarının ölçüsündən çox böyük, məhlulun yerləşdiyi qabın ölçüsündən isə kiçikdir. Suspenziyanın konsentrasiyası o qədər kiçikdir ki, suspenziya hissəciklərinin arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almamaq olar. Mayedə asılmış halda olan hissəcik maye seli ilə bütöv sistem təşkil edərək hərəkət edir və ona görə də onun tutduğu həcmi (ψ) daxilində sürətin qradienti sıfıra bərabər olur.

Əgər hissəcikdən çox uzaq nöqtələrdə mayenin axma sürəti sabit qalarsa, onda mayenin hissəciyinin sürətinin normal komponentinin olmaması mayenin onu bilavasitə əhatə edən laylarında bu qradientin artması ilə kompensə olunmalıdır.

Bu halda mayenin həll olan hissəciyi əhatə edən laylarındakı enerji itkisinin artması ilə hissəciyin tutduğu həcmdəki enerji itkisinin olmaması arasındakı fərq daxili sürtünmə (özlülük) hesabına yaranan istilik enerji itkisini xarakterizə edir. Enerjinin bu itkisi (səpilməsi) həlledicinin özlülük əmsalının $\gamma \cdot n\psi$ dəfə artmasına ekvivalentdir. Burada ψ -bir hissəciyin həcmi n -onların vahid həcmdəki sayı, γ -Eynşteynin hesablamasına görə sferik hissəciklər üçün $\gamma=2,5$ olan bir əmsaldır. Ümumi halda Eynşteyn tənliyi

$$\eta = \eta_0(1 + \gamma n \psi) = \eta_0(1 + \gamma \varphi_2) = \eta_0(1 + 2,5 \varphi_2) \quad (7.3)$$

şəklində olur. Burada φ_2 -suspenziyanın vahid həcmində dispers fazanın (həllolanın) həcmi, başqa sözlə onun həcm payı, η_0 -həlledicinin özlülük əmsalıdır.

Buradan məxsusi özlülük üçün

$$\eta_{\max} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \gamma n \psi = \gamma \varphi_2 \quad (\gamma = 2,5) \quad (7.4)$$

ifadəsini alırıq.

Beləliklə, Eynşteyn tənliyinə görə suspenziyanın özlülük əmsalı dispers fazanın ümumi həcmindən asılı olub, ayrı-ayrı hissəciklərin həcmələrindən asılı deyil. Çoxlu sayda aparılan təcrübələr sferik hissəciklərin suspenziyası üçün $\gamma=2,5$ qiymətini təsdiq etdi.

Məlum olmuşdur ki, (7.4) düsturu yalnız suspenziya üçün deyil, eyni zamanda molekulları sferik formaya yaxın olan maddələrin durulmuş məhlulları üçün də tətbiq oluna bilər.

Məsələn, qlobulyar zülalların sulu məhlulu üçün $\gamma=4,1$ olmuşdur. Göstərilmişdir ki, sferik olmayan molekullara (məhlulda) və hissəciklərə (suspenziyada) sistemdə fırlanan ellipsoid kimi baxıla bilər və onlar üçün də γ -nın başqa qiymətləri ilə Eynşteyn tənliyi (7.4) tətbiq oluna bilər. Bu kəmiyyətin qiymətləri hissəciklərin ölçüləri və formaları ilə yanaşı onların Broun hərəkətinin intensivliyinə təsir edən temperaturdan və həlledicinin özlülüyündən də asılıdır.

Əgər sürət qradientinə nisbətən istilik hərəkətinin rolu cüzidirsə belə hallarda hissəciklər (molekullar) əsasən maye seli istiqamətinə yönəliirlər və əlavə enerji itkisi və özlü müqavimət az olur. Bu hal üçün Eynşteyn hesablamaları göstərir ki, γ kəmiyyəti

$$\gamma = \frac{\eta_{\max}}{\varphi_2} = \frac{1,15 f}{\pi \ln 2 f} \quad (7.5)$$

qiymətini alır. Burada $f = \frac{b}{a}$ -ellipsin kiçik (b) və böyük (a) yarımoxlarının nisbətidir. Əksinə, əgər broun hərəkətinin intensivliyi sürət qradientinə nisbətdən çox olarsa bu zaman uzun çubuq formalı hissəciklərin bütün istiqamətlərdə yerdəyişməsi ehtimalları eyni olur. Simxin hesablamalarına görə bu halda

$$\gamma = \frac{\eta_{MRY}}{\varphi_2} = \frac{f^2}{15 \ln 2 f - \frac{45}{2}} + \frac{f^2}{5 \ln 2 f - \frac{5}{2}} + \frac{14}{15} \quad (7.6)$$

kimi təyin olunur.

Kun daha mürəkkəb model seçərək molekul üzərinə bir-birlərindən molekulun dörd radiusu qədər məsafədə yerləşən kürəciklər (submolekullar) yapışmış çubuğa bənzər bərk qaytan kimi baxmışdır. Bu zaman hər bir kürəciyin mərkəzinin və onu əhatə edən mayenin sürətlər fərqi molekulun ölçülərinin və mayenin axma sürətinin qradientinin funksiyası olur. Stoks qanunundan istifadə edərək Kun əvvəl bir "submolekulun", sonra isə bütün molekulların sistemin ümumi özlülüyünə effektiv təsirini hesablamış və

$$\eta_{MRY} = \left(2,5 + \frac{f^2}{10} \right) \cdot c \quad (7.7)$$

ifadəsini almışdır. Kunun hesablamalarını dəqiqləşdirərək Xaqqins tamamilə nizamsız hərəkət edən (istənilən istiqamətlənməni aradan qaldıran) çox uzun çubuqvari hissəciklər üçün aşağıdakı tənliyi almışdır:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{MRY}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{\pi N}{24 M_b} l^2 \cdot a \cdot n^2 = \frac{\pi N l^2 a}{24 M_c^3} \cdot M^2 \quad (7.7)$$

Burada N -Avoqadro ədədi, n -kürəciklərin (submolekulların) sayı, a -kürənin radiusu, l -iki qonşu submolekulların mərkəzləri arasındakı məsafə, C -bir litrə düşən submolekulları sayı və M_c -submolekulun molekul kütləsidir. Polimerhomoloqların məhlulları üçün (7.7.) ifadəsi

$$\frac{\eta_{MRY}}{C} = K n^2 \quad (7.8)$$

kimi yazıla bilər.

Lakin (7.8) düsturuna əsasən gətirilmiş özlülüyün submolekulların sayının kvadratı ilə (bu molekul çəkisinin kvadratı ilə eyni hüquqludur) mütənəsibliyi təcrübələrdən alınan nəticələrə uyğun gəlmir. Əgər mütəhərrik zəncirvari polimer molekullarının məhlulda nizamsız əyilmələrini və molekul kifayət qədər uzun olduqda isə onun yumaq konformasiyasına malik olduğunu nəzərə alsaq çubuqvari molekullar üçün alınan nəticələr (7.8) düsturu ilə üst-üstə düşmədiyi təəccüb doğurmur.

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bəzi xüsusi hallarda Kun-Xaqqins modeli özünü tamamilə doğruldur. Məsələn, kənar ionlar olmayan polielektrolitlərin duru məhlullarında onların molekulları sərt çubuqvari forma alırlar. Yüksək dissosiasiya dərəcəsinə malik olan polielektrolitlərin eyni işarəli ionları arasındakı itələmə qüvvələri bəzən o qədər güclü olur ki, zəncirvari molekullar tamamilə düzlənərək sərt çubuq konformasiyasını alırlar.

§7.3. Polimerlərin duru məhlullarının reoloji xarakteristikaları

Duru məhlul dedikdə elə konsentrasionalı məhlul başa düşülür ki, bu məhlulda həll olan maddənin molekulları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmasınlar.

Makromolekulların (polimer molekullarının) ölçüləri çox böyük olduğundan onların məhlulları kiçik molekul birləşmələrin məhlullarına nisbətən daha kiçik konsentrasionalarda duru məhlullar hesab oluna bilərlər. Polimerin molekul çəkisi böyük olduqca bu konsentrasiya daha kiçik olmalıdır. Belə məhlulların özlülük əmsalları kapilyar viskozimetrlər vasitəsilə ölçülür. Bu viskozimetrdə polimer məhlulu V həcmli kürədən R -radiuslu və L -uzunluqlu kapilyarla laminar axır. Məhlulun özlülük əmsalı Puazeyl düsturu ilə hesablanır.

$$\eta = \frac{\pi \Delta P \cdot R^4}{8 L \cdot V} \cdot \tau \quad (7.9)$$

Burada ΔP -kapilyarda qeyd olunmuş iki nöqtə arasındakı təzyiqlər fərqi, τ -məhlulun təcrübədə tapılan axma müddətidir.

Əgər məhlul kapilyarda ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə axırsa onda

$$\Delta P = g \cdot h \cdot \rho \quad (7.10)$$

olar. Burada g -sərbəst düşmə təcili, h -axan mayenin başlanğıc və son nöqtələrdəki səviyyələrin fərqi, ρ -mayenin sıxlığıdır.

Təzyiqlər fərqi (7.10) qiymətini (7.9)-də yazsaq özlülük əmsalı üçün

$$\eta = \frac{\pi g h \rho R^4}{8LV} \cdot \tau \quad (7.11)$$

düsturunu alırıq. Zaman keçdikcə maye sütununun çəkisi, yəni maye sütununun hündürlüyü azalır. Ona görə dəqiq ölçmələr aparmaq üçün xüsusi viskozimetrlər hazırlanır ki, onlarda mA-yenin kapilyarlardakı səviyyəsi sabit qalır. (7.11) düsturundakı η -məhlulun mütləq özlülük əmsalı adlanır. Ölçülər eyni bir viskozimetrdə aparıldıqda V, L, R kəmiyyətləri və maye sütununun hündürlüyü sabit qalır və onda

$$\eta = K \cdot d\tau \quad (7.12)$$

yaza bilərik. Burada $K = \frac{\pi h R^4 g}{8LV}$ -kəmiyyətinə viskozimetrin sabiti deyilir və o, özlülüğü məlum olan mayenin axma müddətini ölçməklə hesablanır.

$$K = \frac{\eta_0}{\rho_0 \cdot \tau_0} \quad (7.13)$$

burada η_0, ρ_0 və τ_0 -etalon mayenin uyğun olaraq, özlülüğü, sıxlığı və axma müddətidir.

Polimerlərin duru məhlullarını tədqiq etdikdə bir çox hallarda özlülük əmsalının nisbi qiymətindən (η_{nisbi}) istifadə olunur.

$$\eta_{\text{нисби}} = \frac{\eta_{\text{мяцпл}}}{\eta_{\text{цпледию}}} \quad (7.14)$$

Məhlulun nisbi özlülüynü ölçmək üçün eyni viskozimetrdə məhlulun və həlledicinin axma müddətləri (τ_1, τ_0) onların sıxlıqlarını bərabər hesab etməklə ölçülür və τ/τ_0 nisbəti məhlulun nisbi özlülüynə bərabər olur.

$$\eta_{\text{нисби}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (7.15)$$

Polimer məhlullarını tədqiq etdikdə məxsusi və gətirilmiş özlülüklərdən də istifadə olunur. Məxsusi özlülük polimeri həllediciyə daxil etdikdə özlülüynün artımının həlledicinin özlülüynə olan nisbətinə deyilir.

$$\eta_{\text{мях}} = \frac{\eta_{\text{мяцпл}} - \eta_{\text{цпледию}}}{\eta_{\text{цпледию}}} \quad (7.16)$$

Gətirilmiş özlülük isə məxsusi özlülüyn məhlulun konsentrasiyasına (c) olan nisbətinə deyilir.

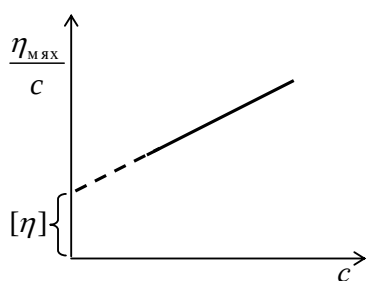
$$\eta_{\text{эяп}} = \frac{\eta_{\text{мях}}}{c} \quad (7.17)$$

Məhlulun konsentrasiyası artdıqda nisbi, məxsusi və gətirilmiş özlülüklər hətta duru məhlullar üçün belə artırlar. Duru polimer məhlulları üçün gətirilmiş özlülük konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsi aşağıdakı xətt tənliklə təsvir olunur (şəkil 7.1)

$$\eta_{\text{эяп}} = \frac{\eta_{\text{мях}}}{C} = a_1 + a_2 C$$

Burada a_1 - düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça a_2 -isə düz xəttin bucaq əmsalıdır.

Ordinat oxunda ayrılan a_1 -parçası gətirilmiş özlülüynün konsentrasiya sıfıra yaxınlaşdıqda limit qiymətidir:



Şəkil 7.1

$$\lim\left(\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c}\right)=[\eta] \quad (10)$$

Bu kəmiyyət konsentrasiyadan asılı olmur və məhlulun xarakteristik özlülüüyü adlanır.

§7.4. Özlülüyn polimerin molekul çəkisindən asılılığı

Polielektrolitlərin molekullarının əvvəlki paragrafda deyildiyi kimi düzlənib çubuqvari sərt konformasiyaya malik olması müstəsna bir haldır. Ümumiyyətlə, özlülüyn, hissəcikləri tutduqları effektiv həcmə hesablanmasına əsaslanan nəzəriyyəsi sərt hissəciklərin suspenziyasına müvəffəqiyyətlə tətbiq olunmasına baxmayaraq, polimer məhlullarına tətbiq olunduqda bir sıra çətinliklərlə qarşılaşır. Ona görə də polimer məhlullarının özlülüynü izah etmək üçün başqa modellər tətbiq olunması zərurəti yaranır. İlk dəfə 1934-cü ildə Kun tərəfindən verilmiş və sonrakı nəzəriyyələrin əsası olmuş, nəzəriyyəyə görə, yüksəkmolekullu birləşmənin (polimerin) molekuluna, üzərinə "muncuqlar" geydirilmiş sap kimi baxılır.

Hər biri polimer zəncirinin statistik elementi olan bu "muncuqlar" saxlayan sapabənzər polimer molekulunu özünün sərbəst üzv elementlərinin tamamilə nizamsız və sərbəst hərəkətləri nəticəsində əyilmələrə məruz qalır. Bu muncuqların mərkəzləri arasındakı l -məsafəsi molekulun ucları arasındakı məsafənin kvadratının orta qiyməti ($\bar{h}^2$) ilə

$$\bar{h}^2 = n \cdot l^2 \quad (7.20)$$

kimi əlaqədardır. Burada n -makromolekulunun elementlərinin sayıdır.

Elementləri sərbəst fırlanan, lakin valent bucaqları (α) dəyişməyən polimer zənciri üçün (7.20) ifadəsi

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad (7.21)$$

şəklini alır. (7.20) və (7.21) ifadələrindən görünür ki, molekulun uzununa ölçüsü $\sqrt{\bar{h}^2}$

$$\sqrt{\bar{h}^2} \approx \sqrt{n} \quad (7.22)$$

və uyğun olaraq $\sqrt{\bar{h}^2} \approx \sqrt{M}$ olur. Burada M -molyar kütlədir.

Yumaqvari qıvrılmış molekulunla əhatə olunmuş ψ həcmi diametri $\sqrt{\bar{h}^2}$ -olan kürə kimi hesab edib və yumağın daxilindəki mayenin yürüklüyünün azalmış olduğunu, onu əhatə edən xarici mayenin isə onun daxilində keçə bilmədiyini, intensiv broun hərəkətində olan bu yumağın maye axdığı zaman deformasiyaya uğradığını qəbul edərək Kun belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, yumaqvari qıvrılmış molekulun effektiv həcmi

$$\psi \approx \left(\sqrt{\bar{h}^2}\right)^3 \approx n^{3/2} \approx M^{3/2} \quad (7.23)$$

kimi təyin oluna bilər. Vahid həcmdə olan molekulların sayı c/M (c -məhlulun konsentrasiyasıdır) olduğundan vahid həcmdə olan molekulların həcmələrinin cəmi

$$V = \psi \cdot \frac{c}{M} \quad (7.24)$$

və ya

$$V \approx cM^{1/2} \quad (7.25)$$

olar. Onda gətirilmiş özlülük üçün (η_{MXX}/c)

$$\frac{\eta_{\text{yö}}}{c} = K \cdot M^{1/2} \quad (7.26)$$

alırıq. Burada K -mütənasiblik əmsəlidir. Xarici maye üçün tam şəffaf olan, yəni yumağı əhatə etmiş xarici maye yumağın daxilində sərbəst nüfuz edə bildiyi yumaq modelinə baxaraq Xaqqins broun hərəkətinin rolu böyük olan halda gətirilmiş özlülük və ya xarakteristik özlülük üçün

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \approx \frac{Bl^2 a}{M_c} n = \frac{Bl^2 a}{M_c^2} \cdot M \quad (7.27)$$

ifadəsini almışdır. Bu tənlik polimerhomoloqlar sırası üçün

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (7.28)$$

kim yazıla bilər. Təcrübələrdə K əmsalının dəyişməsi müşahidə olunur. Bu əmsalın sabit qalmaması (7.27) ifadəsindəki bir sıra parametrlərdən asılı olan a və l kəmiyyətlərinin həqiqi deyil, effektiv kəmiyyətlər olması ilə əlaqədardır.

Nəhayət, nizamsız qırılmış molekulardan yaranan yumağın daxilindəki mayenin bir hissəsinin yürüklüyünün praktik olaraq sıfıra bərabər olduğunu və ətrafdakı maye üçün onun qismən şəffaf olduğunu, yəni yumağı əhatə edən mayenin yumağı qismən nüfuz edə bildiyini nəzərə alaraq Mark aşağıdakı ümumiləşmiş düsturu təklif etmişdir:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = K \cdot M^\alpha \quad (7.29)$$

K -həllolan və həlledicinin molekulalarının xassələrindən asılı olan sabitdir. Bu tənlikdəki α -əmsalının qiyməti həll olmuş polimerin molekulunun formasından asılıdır.

Sərt çubuqvari molekulalar üçün (7.29) düsturuna görə $\alpha=2$ olur. Digər kənar hal üçün molekulun kip yığılıb kürə şəklində olduğu və ətrafdakı mayenin bu yumağa nüfuz edə bilmədiyi hal üçün $\alpha=0$ olur. Bu halda gətirilmiş və xarakteristik özlülüklər polimerin molekul çəkisindən asılı olur. Ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq modeli üçün isə $\alpha=1$ olur. Polimer molekulaları zəncirinin dartılma dərəcəsini artıran və azaldan istənilən qarşılıqlı təsirlər α -əmsalının qiymətini dəyişdirir. Əgər eyni növ hissəciklər arasındakı kəziyə (cazibə) qüvvələrinin orta qiyməti, məsələn, həlledicinin molekulaları arasındakı cazibə qüvvələri müxtəlif növ hissəciklər arasındakı adkeziyə qüvvələrindən böyükdürsə, onda makromolekulalar daha kip yığılıb sıx yumaq əmələ gətirirlər və bu zaman α əmsalı daha kiçik qiymətlər alır. Əksinə, adkeziyə qüvvələri kəziyə qüvvələrinə üstün gələrsə, onda bu zaman əmələ gələn yumaq daha boş olur və α əmsalı özünün orta statistik qiymətindən böyük olur.

Məxsusi kəziyə və adkeziyə enerjilərinin nisbəti $\mu = E_{\text{koz}} / E_{\text{adq}}$ qarşılıqlı təsir sabiti adlanır.

Təbiidir ki, α və μ kəmiyyətləri bir-biri ilə əlaqəli olmalıdırlar. Qarşılıqlı təsir sabiti böyük olduqda molekul daha kip yığılmış olur. Bu halda verilmiş molekul kütləsi üçün α kəmiyyətinin qiyməti az olacaq və öz növbəsində $[\eta]$ -kiçik olacaqdır. Deyilənlər küllü miqdarda təcrübələrdə öz təsdiqini tapmışlar.

Bir çox tədqiqatçılar xarakteristik özlülüklə molekul çəkisi arasındakı asılılığı kəmiyyətcə ifadə edə biləcək nəzəri əsaslar axtarmışlar.

Debay hesab etmişdir ki, molekul kütləsinin kiçik qiymətlərində əmələ gələn yumaq ətraf maye üçün tam şəffafdır, yəni, ətraf maye yumağa tam nüfuz edə bilər. Molekul kütləsinin böyük qiymətlərində isə sərbəst mayenin yumağa nüfuz etmə dərinliyinin azda olsa məhdudluğunun səbəbi yumağın yüksək molekul çəkili molekulalarının daha kip yığılması və onun daxilindəki mayenin bir hissəsinin yürüklüyünün sıfıra bərabər olmasıdır. Birinci halda molekul ilə əhatə olunmuş sferanın R radiusunun mayenin yumağa nüfuz etmə dərinliyinə olan nisbəti vahidə yaxın olur. $R \sim L$ və Xaqqinsin (7.28) düsturunda tam nüfuz edilə bilən yumaq modelinə uyğun olaraq $[\eta] \sim M$ olur. İkinci halda isə R/L kiçik olur (yumağa maye az nüfuz edə bilər) və $[\eta]$ ilə M arasındakı asılılıq Kunun (7.26) düsturu ilə ifadə olunur.

$$[\eta] = K \cdot M^{0.5} \quad (7.30)$$

Kun nəzəriyyəsi molekulaların məhlulda heç bir qarşılıqlı təsirlərlə pozula bilməyən tamamilə nizamsız hərəkəti və polimer zəncirinin elementlərinin Qauss paylanmasına tabe olması müddəalarına əsaslanmışdır. Bu nəzəriyyənin real şəraiti təsvir etməsi üçün polimer zəncirinin elementlərinin sərbəst fırlanmasını qarşılıqlı təsirlər hesabına tormozlayan və bunun nəticəsində seqmentlərin arasındakı məsafəni dəyişdirən amillər nəzərə alınmalıdır. Bressler və Frenkel qonşu

seqmentlərin qarşılıqlı təsirini nəzərə alaraq polimer məhlullarının statistik nəzəriyyəsini vermişlər və $\bar{h}^2$ üçün

$$\bar{h}^2 = n \cdot B_e^2 \quad (7.31)$$

ifadəsini almışlar. Burada B_e -seqmentlər arasındakı qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla düzəliş verilmiş məsafədir. Lakin real molekullarının məhluldakı vəziyyətini izah etmək üçün bu düzəliş də kifayət deyil.

Polimer molekulunun iki seqmenti fəzada eyni vəziyyətdə ola bilməzlər, yəni eyni yeri tuta bilməzlər. Bu zaman "sıradan çıxarılmış həcm" problemi meydana çıxır. Bu həcmə mövcudluğu polimer molekulunun mümkün olacaq konfigurasiyalarının sayını azaldır, bu isə öz növbəsində valent bucaqlarının dəyişməzliyini pozur və rabitələr ətrafında fırlanmanı çətinləşdirir.

Polimer zəncirinin iki qonşu seqmentlərinin göstərilən interferensiya effekti statistik nəzəriyyəni qurduqda asanlıqla nəzərə alınır və Kunun hesablamalarına görə seqmentin sadəcə olaraq effektiv uzunluğunun artması ilə ifadə olunur. Polimer zəncirinin bir-birindən uzaqda yerləşmiş seqmentlərinin qarşılıqlı təsirləri hesabına yaranan həcmi effektlər daha böyük rol oynayırlar. Bu effektləri nəzərə almağa Flori cəhd göstərmişdir və o, öz hesablamalarında qəbul etmişdir ki, h -ın verilmiş qiymətinə uyğun konfigurasiyaların sayı $W_0(h)$ Qauss funksiyasının konfigurasiyaların həcmi effektlərlə qadağan olunmayan hissəsinə hasili ilə ifadə olunur. Mümkün olan konfigurasiyaların sayının azalması molekulyar zəncirin yığılmış yumağının effektiv həcmənin artmasına səbəb olur. Onun uzunluq ölçüsünü xarakterizə edən $\sqrt{\bar{h}^2}$ -kəmiyyəti artır və (7.31) düsturunu

$$\bar{h}^2 = nA^2\zeta^2 \quad (7.32)$$

şəklini alır. Burada yumağın xətti genişlənməsini xarakterizə edən ζ -əmsalı polimer molekulunun seqmentlərinin sayı (n) ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$\xi^5 - \xi^3 = c\sqrt{n} \quad (7.33)$$

Burada

$$c = \frac{27}{2^{5/2} \cdot \pi^{3/2}} \cdot \frac{l'}{A} \approx \frac{l}{A} \quad (7.34)$$

kimi təyin olunur.

Qeyd edək ki, seqmentin l' -uzunluğu Kun seqmentinin uzunluğundan fərqlənir və müxtəlif sistemlər üçün həlloma istiliyindən və entropiyasından asılı olaraq müxtəlif olur.

Flori və Foksun sonrakı işlərində yığılmış molekulun uzunluq ölçüsünün $\sqrt{\bar{h}^2} = nl^2$ qiymətinə nəzərən ξ -dəfə böyüməsini sistemin sərbəst enerjisinin dəyişməsi ilə bağlı olduğunu qəbul edərək

$$\xi = \left(\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} \right)^{1/2} \text{ kəmiyyəti üçün}$$

$$\xi^5 - \xi^3 = c^1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) M^{1/2} \quad (7.35)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada c^1 və θ - verilmiş polimer-həlləddici sistemi üçün sabit olub, həllolma istiliyi və entropiyasının qiymətlərindən asılıdır. (7.35) ifadəsindən görünür ki, $M \rightarrow \infty$ olduqda temperaturun (T) verilmiş cüt üçün (polimer və həlləddici) həllolmanın böhran temperaturu mənasını kəsb edən θ -temperaturundan böyük və ya kiçik olmasından asılı olaraq ξ -vahiddən böyük və ya kiçik ola bilər.

Volkensiteyn və Ptitsin polimer zəncirləri nəzəriyyəsi ilə real qazlar nəzəriyyəsi arasında analogiya apararaq göstərmişlər ki, polimer məhlullarında həcmi effektləri nəzərə alınması real qazlarda Van-der-vaals düzəlişini daxil etməyə, polimer molekulunun müxtəlif hissələri arasındakı cazibə qüvvələrinin təsirini nəzərə almaq isə "a" Van-der-Vaals düzəlişini daxil etməyə ekvivalentdir. Lakin polimer məhlullarında zəncirin elementləri arasındakı cazibə qüvvələri onların

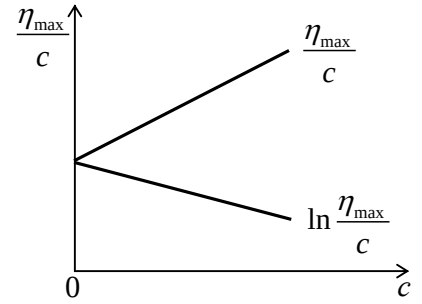
həllədicə tərəfindən cəzb olunma qüvvələri tərəfindən qismən kompensə olunduqlarından bu sistemlərdə gedən proseslər daha mürəkkəbdirlər.

Sıradan çıxarılmış həcmi xarakterizə edən kəmiyyətlərdən biri də "ikinci virial əmsallar"-ının qiymətidir. Bu əmsal (B) molekulun seqmentləri arasındakı və seqmentlərlə həllədicinin molekulı arasındakı qarşılıqlı təsirləri əks etdirən yarımempirik bir əmsaldır.

Əvvəllər göstərildiyi kimi, bu əmsal osmotik təzyiqin (Π) və molekuldan səpilən işığın intensivliyinin molekulyar çəkidən asılılığını əks etdirən düsturlara daxil olur.

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M} + Bc^2 \quad (7.36)$$

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (7.37)$$



Şəkil 7.2

Buradan R -universal qaz sabiti, M -molekulyar kütlə, T -mütləq temperatur, s -məhlulun konsentrasiyası, τ -bulanıqlıq, H -səpilən işığın intensivliyini xarakterizə edən funksiyadır. İkinci virial əmsallar nəzəriyyəsi göstərir ki,

$$B \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (7.38)$$

(7.36) və (7.38) ifadələrinin müqayisəsindən görünür ki,

$$(\zeta^5 - \zeta^3) \approx B \quad (7.39)$$

Beləliklə, görürük ki, $B=0$ yəni $\theta = T$ olduqda $\zeta=1$ olur və molekulun məhluldakı ölçüsü

$$h^2 = n A^2 \quad (7.40)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Bu halda xarakteristik özlülük

$$[\eta] \propto M^{1/2} \quad (7.41)$$

düsturu ilə digər halda isə (7.32) düsturuna görə

$$[\eta] \propto K \cdot M^{1/2} \cdot \zeta^3 \quad (7.42)$$

ifadəsi ilə müəyyən olunur.

§7.5. Özlülüyn məhlulun konsentrasiyasından asılılığı

Məlumdur ki, polimer məhlullarının məxsusi özlülüynü konsentrasiyadan xətti asılı deyil, lakin gətirilmiş özlülük konsentrasiyadan demək olar ki, xətti asılı olur.

Müəyyən olunmuşdur ki, konsentrasiya sıfıra yaxınlaşdıqda ($c \rightarrow 0$) $\ln\left(\frac{\eta_{\text{мисбл}}}{c}\right)$ və $\frac{\eta_{\text{мвх}}}{c}$ - kəmiyyətlərinin limit qiymətləri bir-birinə bərabər olur və əvvəllər göstərildiyi kimi, xarakteristik özlülük adlanır ($[\eta]$)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{\text{мисбл}}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{мвх}}}{c} \right) \quad (7.43)$$

$\frac{\eta_{\text{мвх}}}{c}$ -kəmiyyəti konsentrasiyadan xətti asılı olaraq artdığı halda $\frac{\ln \eta_{\text{мисбл}}}{c}$ -kəmiyyəti daha kiçik bucaq əmsalı ilə xətti azalır (şəkil 7.2.)

Empirik yolla müəyyən olunmuşdur ki,

$$\ln \frac{\eta_{\text{мисбл}}}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 \cdot \tau \quad (7.44)$$

Burada

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_{\text{нис}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (7.45)$$

və

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} (1 + k' \eta_{\text{МЯХ}}) \quad (7.46)$$

(7.46)-ifadəsi daha əlverişli formada

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + k' \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}^2 \cdot c + \dots \quad (7.47)$$

şəklində ifadə oluna bilər. (7.47)-düsturunda duru məhlullar üçün konsentrasiyanın daha yüksək üstləri daxil olan hədlər çox kiçik olduqları üçün nəzərə alınmaya bilərlər.

Onda (7.47)-düsturu

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot c \quad (7.48)$$

şəklini alır. Burada $[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$ olduğu nəzərə alınmışdır. Riyazi göstərmək olar ki, (7.44)

düsturunda $\beta = 0,50 - k'$ olur. Müxtəlif sistemlər üçün β və k' sabitləri müxtəlif qiymətlər alır. Məsələn, polivinilxloridin tsikloqeksanda məhlulu üçün $\beta = 0,12$ və $k' = 0,38$ asetilsellulozanın asetondakı məhlulu üçün isə $k' = 0,70$.

Gətirilmiş və xarakteristik özlülüklərin məhlulunun konsentrasiyasından empirik alınmış asılılığını Xaqqins izah etmişdir. Həm Xaqqins, həm də Kun $\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c}$ -nin makromolekulun uzunluğundan asılılıq tənliyini almışdır. Bunun üçü onlar r radiuslu submolekulun əhatə olunduğu mayeyə nisbətən v sürəti ilə hərəkət edərkən ona təsir edən sürtünmə qüvvəsinin hesablanmasında Stoks qanunundan istifadə etmişlər

$$F = G \pi \eta_0 r v \quad (7.49)$$

(7.49) ifadəsi sonsuz duru məhlullar üçün alındığından η_0 -həllədicinin özlülüüyü kimi qəbul edilə bilər. Əgər məhlul sonsuz duru olmazsa, onda (7.49) düsturunda həllədicinin η_0 -özlülüüyü əvəzinə məhlulun özlülüüyü daxil edilməlidir. Məlum olduğu kimi, məxsusi özlülük

$$\eta = \eta_0 (1 + \eta_{\text{мөх}}) \quad (7.50)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Onda biz

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \cdot (1 + \eta_{\text{МЯХ}}) \quad (7.51)$$

ifadəsini alırıq. Kiçik konsentrasiyalar üçün bu ifadəni

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \cdot c \quad (7.52)$$

düsturu ilə əvəz edə bilərik Lakin (7.52) düsturunun alınması zamanı qəbul olunmuşdur ki, 1) submolekullar bir-birindən o qədər uzaqda yerləşmişlər ki, onları əhatə edən maye selləri bir-birinə təsir etmir, 2) submolekullar sferik formaya malikdirlər, 3) submolekullar ölçülərinə görə həllədicinin molekullarından çox böyükdürlər, 4) həllədicinin molekulları submolekulu aşdıqda heç bir sürtünməyə rast gəlmirlər və 5) enerjinin səpilməsini hesabladıqda submolekullarla həllədicinin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmır. Bu deyilənlər Stoks qanununa k' əmsalını daxil etməklə nəzərə alınə bilər. k' əmsalının qiyməti submolekulların və həllədicinin molekullarının ölçülərindən, formasından və koqeziya xassələrindən asılı olub, submolekulların sayından, yəni zəncirin uzunluğundan asılı olur. Onda (7.49) düsturunun əvəzinə

$$F = 6\pi k' \eta r v \quad (7.53)$$

alırıq. Bu isə (7.47) və (7.48) ampirik düsturları ilə ekvivalent olan

$$\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} (1 + k' \eta_{\text{MXX}}) \quad (7.54)$$

ifadəsinə gətirib çıxarır.

Beləliklə, k' əmsalı $[\eta]$ xarakteristik özlülüklə yanaşı sistemin reoloji xassələrini də xarakterizə edən daha bir sabit kimi qəbul edilə bilər. Xəqinsə görə $[\eta]$ ilə k' -sabitı arasındakı fərq polimer seqmentinin və həlledicinin molekullarının ölçüsü, forması və koqeziya xassələri ilə müəyyən olunur, zəncirin uzunluğu və başqa faktorlardan asılı deyil. Belə halda eyni polimerin müxtəlif nümunə və fraksiyalarının eyni həlledicidə məhlulu üçün k' -sabitinin qiyməti eyni olmalıdır. Lakin bu heç də həmişə belə olmur.

Xəqins qarşılıqlı təsir sabitini (μ) həlledicinin tərkibindən asılı olaraq k' sabitinin dəyişməsi ilə müqayisə etmişdir və bu parametrlər arasında müəyyən analoqiya müşahidə etmişdir. Lakin bu parametrlərin molekulyar kütlədən asılılıqları arasında deyilən uyğunluq yoxdur. Molekulyar kütlənin böyük qiymətlərindən kiçik qiymətlərinə qədər azalması ilə k' -sabitı monoton azaldığı halda μ -sabitinin qiyməti cüzi azalır.

k' -sabitinin qiyməti və təbiəti haqqında yuxarıda qeyd olunanlar polimerlərin məhluldakı elə konsentrsiya oblastlarına aiddir ki, bu konsentrsiya oblastında $\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c} - \tau$ asılılığı xətti olsun, yəni Xəqins tənliyi ödənilmiş olsun. Belə halda, k' -sabit olduğundan, demək olar ki, bu konsentrsiya oblastında məhlulun quruluşunun hər hansı keyfiyyət dəyişiklikləri baş vermir.

Lakin polimerin məhluldakı konsentrsiyasını artırıdıda, onun müəyyən qiymətində xətti asılılıq pozulur və $\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c}$ -nin artımı bəzi hallarda monoton, bəzi hallarda isə sıçrayışla baş verir.

Polimerin molekulyar kütləsi böyük olduqca $\frac{\eta_{\text{MXX}}}{c}$ -c asılılığının qrafikindəki düz xəttli hissə daha qısa olur. Polimerlərin polimerləşmə dərəcəsi nisbətən kiçik olan hallarda bu xətti hissə bəzən absis oxuna (c-oxuna) paralel olur və k' əmsalı sıfır bərabər qiymət alır ($k' = 0$).

Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüynün konsentrsiyadan asılı olaraq kəskin artmasını rabitə düyünlərinin statistik artması hesabına zəncirli molekulardan ibarət assosiatların yaşama müddətlərinin artması ilə izah etmək olar. Əgər məhlulun konsentrsiyası elədirsə ki, orta hesabla iki polimer molekuluna iki və ya ikidən çox mümkün molekullararası rabitə (məsələn, hidrogen və dipol) düşür, onda iki molekulun bir-birinə bağlı halda yaşama müddəti bir rabitəli halda yaşama müddətindən çox böyük olur. Məhlulun konsentrsiyası böyük olduqca bir assosiat daxil olan polimer molekulalarının sayı və eləcə də assosiatın yaşama müddəti böyük olacaqdır. Bu assosiatlarla sərbəst molekul arasında tarazlıq yaranır. Konsentrsiyanın sonrakı artması ilə məhlulun bütün həcmi, bütün hissələri bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olan tor strukturla əhatə olunacaqdır. Bəzi tədqiqatçıların fikrincə məhlulun çox böyük konsentrsiyalarında onun axması sapvari molekulaların seqmentlərinin yerlərinin dəyişməsi ilə həyata keçir, həlledicinin rolu isə bu sıçrayışların ehtimalının artmasında özünü göstərir. Məhlulun özlülüynün konsentrsiyadan asılı olaraq kəskin artması yalnız hidrodinamik qarşılıqlı təsirlərin güclənməsi ilə deyil, eyni zamanda məhlulun axınının mexaniki və həndəsi tormozlanması ilə də sıx bağlıdır. Qatı məhlulların özlülüynü haqqındakı bu fikirlər Frenkel və Eyrinq nəzəriyyəsinə əsaslanan mülahizələrə uyğun gəlir. Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüynün konsentrsiyadan asılılığını ifadə etmək üçün müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən müxtəlif konsentrsiya oblastlarını əhatə edən empirik düsturlar təklif edilmişdir. Bu düsturların bəziləri aşağıda verilmişdir.

$$\lg \eta_{\text{nisbi}} = kc \quad - \text{Arrenius} \quad (7.55)$$

$$\eta_{\text{nisbi}} = \left(1 + \frac{2,5b}{6} \cdot c \right)^6 \quad - \text{Brede və Buay} \quad (7.56)$$

$$\lg \eta_{\text{nisbi}} = kc^n \quad - \text{Papkov} \quad (7.57)$$

$$\lg \eta_{\text{nisbi}} = (1+ac)^n \quad - \text{Beker} \quad (7.58)$$

$$\eta_{\text{max}} = k \cdot \frac{\bar{\sigma}_c \cdot c}{1 - \bar{\sigma}_c \cdot c} \quad - \text{Mark} \quad (7.59)$$

$$\lg \frac{\eta_{\text{max}}}{c} = \lg[\eta] + k[\eta] \cdot c \quad - \text{Martin} \quad (7.60)$$

$$\lg \eta_{\text{nisbi}} = \left(k + \frac{75k^2}{1+1,5 \cdot kc} \right) \cdot c \quad - \text{Fikentşter} \quad (7.61)$$

(7.55)-(7.61) ifadələrində k , a , b , və n sabitlərdir. Bütün bu ifadələr kiçik konsentrasiyalarda Xaqqins tənliyinə çevrilirlər. (7.55) - (7.61) ifadələrində göstərilən asılılıqları və bu düsturlardakı sabitlərin fiziki mənasını nəzəri izah etmək üçün çoxlu sayda cəhdlər göstərilmişdir.

Özlülüynün konsentrasiyadan asılılıq ayrılmasını təhlil edərək Brede və Buay göstərmişlər ki, əyrinin birinci hissəsi bütün cisimlər üçün (7.55) Arrenius tənliyi ilə konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra isə (7.57) Papkov tənliyi ilə xarakterizə olunur. (7.56) düsturunda Brede və Buay sabitini əlavə

$$V_0 = b(1+b \cdot c)^{a-1} \quad (7.62)$$

tənliyindən tapmışlar. Burada V_0 -hissəciyin Eynşteyn düsturuna görə tapılmış hidrodinamik həcmnin onun quru halda olan həcminə nisbətində bərabərdir. (7.62)-düsturundakı a -sabit qatı məhlullarda müxtəlif faktorlar hesabına özlülüynün artmasını xarakterizə edir. Bu faktorlardan biri, yəni həll olan maddənin hissəciklərinin bir-biri ilə və həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsir qüvvələri statistik yumağın həcminə, deformasiyaya etməsilə və sıxılmasına güclü təsir göstərir. Konsentrasiya artdıqda polyar qruplara malik olan polimerlərin assosiasiya etməsini Brede və Buay bütün sistemi tora çevirən qrupların sayının fəza və zamana görə artması ilə izah edirlər.

§7.6. Polielektrolitlər

Əvvəlki paragraflarda elektrik yükünə malik olmayan polimerlərin məhlullarının reoloji xassələri təhlil edilmişdir. Lakin küllü miqdara həm təbii, həm də sintetik polimerlər mövcuddurlar ki, onların molekullarında ion yarada bilən qruplar vardır (məsələn, karboksil, sulfat, fosfor və amin qrupları). Belə polimerlər polielektrolitlər adlanırlar. Həll olan nişasta, pektin, aqar, zülallar kimi təbii, poliakrilatlar, polivinilpiridin və s. kimi sintetik polimerlər polielektrolitlərdir. İonlaşan qruplarının təbiətindən asılı olaraq turşu və əsas xarakterli polielektrolitlər mövcuddur.

Polielektrolitlərin məhlulları bir sıra spesifik xüsusiyyətlərə malikdirlər. Xüsusi halda, polielektrolitlərdə ionlaşa bilən qrupların olması nəticəsində qatı məhlullarda molekullarası qarşılıqlı təsirlər hesabına özlülüynün kəskin dəyişməsi və polielektrolitin ionlaşması nəticəsində meydana çıxan itələmə qüvvələri sayəsində duru məhlulların özlülüynünün kəskin artması

polielektrolitlərin spesifik xüsusiyyətlərindəndir. Bunun nəticəsində $\frac{\eta_{\text{max}}}{c} = f(c)$ asılılığı xətti

asılılıqdan kənara çıxır və ekstropolyasiya yolu ilə xarakteristik özlülüynün bir başa təyinin olunmasına imkan vermir. Lakin çoxdan məlum idi ki, polielektrolitlərin duru məhlullarına mineral duzların qatılması özlülüynün artmasına səbəb olur, bəzi hallarda isə bu artmanın aradan qalxması ilə nəticələnir.

Eynşteyn düsturunun yalnız yüksüz hissəciklərdən ibarət sistemə tətbiq olduğunu nəzərə alaraq və yük olduqda isə bu hissəciklərin sanki itələmə sferası ilə əhatə olunduğu mülahizəsinə əsaslanaraq Smoluxovski Eynşteyn düsturunun məxsusi özlülük üçün

$$\eta_{\text{max}} = 2,5\varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \cdot \eta_0 \cdot r^2} \left(\frac{\zeta \varepsilon}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (7.63)$$

ifadəsini almışdır. Burada χ -məxsusi elektrik keçiriciliyi, r -hissəciyin radiusu, ε -dielektrik

sabiti, η_0 -həlledicinin özlülüyü, ζ -ikiqat layın elektrokinetik potensialıdır. Bu hadisə Smoluxovski tərəfindən “elektroözlülük” və ya “kvazi özlülük” adlandırılmışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, Smoluxovski düsturu deformasiya etməyən və kiçik konsentrasiyalarda həcmi dəyişməyən hissəciklər üçün alınmışdır. Smoluxovskiye görə elektroözlülük effekti itələmə sferası ilə əhatə olunan “hissəciklərin” aktiv həcmnin zahirən böyüməsinin nəticəsidir.

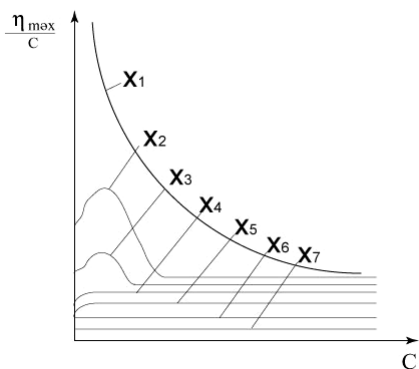
Lakin Dobri və başqaları tərəfindən aparılan təcrübələr göstərdi ki, Smoluxovski düsturu kəmiyyətcə özünü doğrultmur: təcrübədən məlum oldu ki, sferik hissəciklərin potensialının artması nəticəsində özlülüyn artımı bu artımın nəzəriyyədən alınan qiymətinə nisbətən müqayisə olunmayacaq dərəcədə kiçikdir. Zəncirvari polimer molekullarına isə Smoluxovski nəzəriyyəsi tətbiq oluna bilmir, çünki belə sistemlərdə nüfuz edilə bilməyən ikiqat laylara malik sərt kolloid hissəcikləri yoxdur. Ona görə ionlar makromolekulun tutduğu həcmdən sərbəst keçirlər və bərk ion atmosferinin yaratdığı elektroözlülük effekti müşahidə olunmayacaq dərəcədə kiçik olur. Lakin təcrübələr göstərir ki, məhz bu sistemlərdə elektroözlülük effekti çox böyük qiymətlər alır. Sonralar özlülüyn məhlulun konsentrasiyasından asılı olaraq kəskin artmasını izah etmək üçün bir sıra modellər təklif olunmuşdur.

Yumaqvari qıvrılmış polimer molekulunun müasir modelinə görə bu molekulun forması və effektiv həcmi, molekulun manqalarının mikrobroun hərəkəti nəticəsində formalaşır. Başqa sözlə molekulun genişlənməsi entropiya effektidir. Molekulun polyar qruplarının həqiqi solvatlaşması burada çox kiçik rol oynayır. Əgər zəncirvari molekul boyu ionlaşa bilən qruplar yerləşiblərsə dissosiasiya olduqda onların bir-birlərini itələmə qüvvələri nəticəsində molekulun effektiv həcmi böyüyür, dissosiasiya azaldıqda isə azalır. Bu isə məhlulun PH-nı dəyişdikdə və ona duz qatdıqda baş verir. Beləliklə, elektroözlülük effekti özünün yeni izahını tapır.

Makromolekulun ionlaşa bilən qruplarının sayının və onların ionlaşma dərəcələrinin artması makromolekulyar yumağın sıxlığının azalması ilə nəticələnir və bu isə məhlulun özlülüynün artmasına səbəb olur. Polyar qrupların solvatlaşması isə özlülüynün artmasını zəiflədir. Bu səbəbdən polielektrolitlərin müxtəlif həlledicilərdəki məhlullarda və onlara müxtəlif əlavələr (duzlar, qeyri elektrolitlər və s.) etdikdə elektroözlülük effekti özünü müxtəlif cür biruzə verir. Bu prosesdə polyar qrupların molekul daxili qarşılıqlı təsirləri də mühüm rol oynayır. Bu qarşılıqlı təsirlər isə öz növbəsində həlledicinin tərkibindən və onda həll olmuş elektrolitlərin və qeyri-elektrolitlərin miqdarından asılıdır.

Polielektrolitlərin gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan (η_{max}/c) anomal asılılığında elektrolitik dissosiasiyanın rolu Fuoss və Ştraus tərəfindən tamamilə təsdiq olunmuşdur. Onlar göstərmişlər ki, bromlu polivinilpiridonun suda məhlulunda konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərinə qədər ekvivalent elektrik keçiricilik az dəyişir, lakin onun sonrakı durulaşmasında kəskin artır. Hesablamalar göstərmişdir ki, bu zaman brom ionunun çox hissəsi polimerlə bağlı olur, brom ionlarının 20%-i isə sərbəst olaraq ion atmosferini yaradırlar. Bu məhlula etanol əlavə etdikdə brom ionlarının məhlulda nisbi miqdarı azalır və bu da elektroözlülük effektinin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, demək olar ki, bütün polielektrolitlərin suda məhlullarını durulaşdırdıqda $\frac{\eta_{max}}{c}$



Şəkil 7.3.

kəmiyyəti kəskin artır və bu nisbətən konsentrasiyanı sıfıra ekstrapolyasiya etdikdə sonsuz böyük qiymət ($c \rightarrow 0$) alması bu sistemlər üçün xarakterik hesab oluna bilər.

Qeyri-elektrolitlər üçün gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan alınmış Xaqqins düsturu əvəzinə elektrolitlər üçün

$$\frac{\eta_{max}}{c} = A + B\sqrt{c} \quad (7.64)$$

ifadəsi alınır. Sonrakı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, polivinilpiridonun suda məhluluna KBr əlavə etdikdə elektroözlülük effekti zəifləyir və bununla

bərabər $\frac{\eta_{MRY}}{c} - c$ əyrisi öz formasını dəyişir və əyrinin forması kalium bromun miqdarından asılı olur. Kalium bromun məhluldakı konsentrasiyası polimer elektrolitindəki brom ionlarının konsentrasiyası ilə eyni tərtibdə olduqda $\frac{\eta_{MRY}}{c} - c$ əyrisi maksimumdan keçir. Kalium bromun konsentrasiyasının daha böyük qiymətlərində bu maksimum aradan çıxır (yox olur) və bütün əyri $\frac{\eta_{MRY}}{c}$ -nin daha kiçik qiymətinə sürüşür. Nəhayət $\frac{\eta_{MRY}}{c} - c$ asılılığı xətti xarakter alır və konsentrasiyanın sıfıra ekstropolyasiya etmək mümkün olur və bununla da xarakteristik özlülüyü tapmağa imkan verir. (şəkil 7.3).

Daha sonra Fuoss və Ştraus göstərmişlər ki, xarakteristik özlülüyn əyilmiş molekulun effektiv həcmi ilə mütənasib olan qiymətləri ion atmosferinin radiusundan

$$[\eta] = A \left(R + \frac{B}{\alpha} \right)^3 \quad (7.65)$$

kimi asılı olur. Burada A və B sabitlərdir. R – poliyonun Kun radiusu, α - ion atmosferinin radiusunun tərs qiymətidir. Belə halda Debaya görə

$$\alpha = \sqrt{\sum z_i^2 c_i} \quad (7.66)$$

olduğunu (z – ionun valenti, c_i – elektrolitin konsentrasiyasıdır) nəzərə alsaq xarakteristik özlülük üçün

$$[\eta]^{1/2} = f(c_i)^{-1/2} \quad (7.67)$$

ifadəsini yaza bilərik. (7.67) düsturundan göründüyü kimi bu asılılıq başlanğıcda tam xəttidir və onun kalium bromun sonsuz böyük konsentrasiyasına ekstropolyasiya etdikdə polielektrolitik xarakteristik özlülüynün həqiqi $[\eta]$ qiymətini tapırıq.

Sonralar Fuoss və Kasers xarakteristik özlülüyn konsentrasiyadan əvvəl göstərilmiş (3) asılılığı əvəzinə

$$\frac{\eta_{MRY}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} + D \quad (7.68)$$

ifadəsini tapmışlar. Göründüyü kimi, (7.68) konsentrasiyanın sıfıra bərabər qiymətində

$$\left(\frac{\eta_{MRY}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = [\eta] = A + D \quad (7.69)$$

şəklinə düşür. Beləliklə, $A + D$ adi polimerlərin xarakteristik özlülüynə uyğun gəlir.

§7.7. Həllədicinin keyfiyyətinin və temperaturunun xarakteristik özlülüyə təsiri

Xarakteristik özlülük həllədicinin keyfiyyətindən, yəni onun polimerə olan termodinamik hərisliyindən asılıdır. Bu asılılığı ilk dəfə Mark öyrənmişdir. Makromolekulyar yumaq müxtəlif həllədicilərdə müxtəlif cür şişir. Həllədicinin polimerə hərisliyi böyük olduqca polimer daha çox şişir, onun ölçüləri və xarakteristik özlülüynü daha böyük qiymətlər alır. Ona görə də adətən, polimer molekulalarının ölçüləri θ - həllədicilərdə, polimer molekulaları ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan həllədicilərdə tapılır. Flori xarakteristik özlülüyn θ - həllədicidə polimer molekulalarının uçları arasındakı məsafənin orta kvadratik $(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}$ qiymətindən asılılığı üçün aşağıdakı ifadəni tapmışdır.

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}}{M} \quad (7.70)$$

Burada M – polimerin molekulyar kütləsi, Φ_0 – bütün polimerlər üçün universal viskozimetrik

sabitdir. $[\eta] - ml/gr$ – larla ölçülsə $\Phi_0 = 2,8410$ qiymətini alır.

Qeyri ideal həlledicilərdə polimer dumanının ölçüsü onun həlledicidə şişməsi nəticəsində θ - həlledicilərdə olduğundan α -dəfə böyük olur. Onda (7.70) əvəzinə

$$[\eta] = \Phi_0 \cdot \alpha^3 \frac{(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}}{M} \quad (7.71)$$

alınır. Təcrübə göstərir ki, eyni polimerin müxtəlif həlledicilərdə ki, məhlulları üçün $[\eta]$ -nin ölçülmüş qiymətləri ilə ikinci virial (A_2) əmsallarının qiymətləri arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur. A_2 -nin böyük qiymətlərində $[\eta]$ -nin qiymətləri böyük olur. Sərtzəncirli polimerlər üçün belə korrelyasiya zəif olur. Xarakteristik özlülüynün təcrübi tapılması ikinci virial əmsalların ölçülməsindən daha asan olduğu üçün həlledicinin keyfiyyəti $[\eta]$ kəmiyyəti ilə qiymətləndirilir və aydındır ki, $[\eta]$ -nin qiyməti böyük olduqca həlledicinin keyfiyyəti daha yaxşı olur.

Kriqbaum ikinci virial əmsal ilə xarakteristik özlülüynü əlaqələndirən yarımempirik düstur təklif etmişdir.

$$[\eta] = [\eta]_\theta + 0,50 A_2 M \quad (7.72)$$

Burada $[\eta]_\theta$ xarakteristik özlülüynün θ -həlledicidə ölçülən qiymətidir. Bu düsturdan görünür ki, A_2 -böyük olduqda $[\eta]$ -nin qiyməti də böyük olur.

Mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün Stokman-Fiksman tənliyi daha geniş istifadə olunmuşdur:

$$[\eta] = K_\theta M^{1/2} + 0,51 B M \Phi_0 \quad (7.73)$$

K_θ - θ -həlledicidə təyin olunan sabit, M – polimerin molekulyar kütləsi, B – qarşılıqlı təsir parametri χ_1 ilə

$$B = \nu_{\max} (1 - 2\chi_1) \bar{V}_1 N_A \quad (7.74)$$

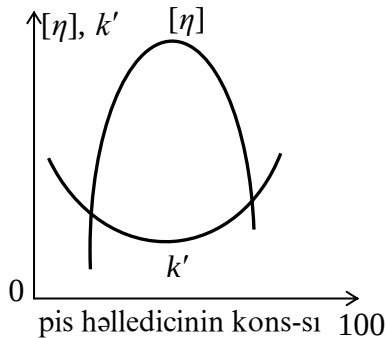
ifadəsi ilə əlaqədar olan kəmiyyətdir. Burada $\nu_{\max}$ – polimerin məxsusi həcmi, $\bar{V}_1$ -həlledicinin parsial molyar həcmi, N_A – Avogadro ədədidir. Biz (11) tənliyini

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B \sqrt{M} \quad (7.75)$$

şəklində yazı bilərik. Əgər $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} - \sqrt{M}$ - asılılığının qrafikini qursaq alınan düz xəttin ordinat

oxundan kəsən parçaya görə K_θ -nı, onun bucaq əmsalına görə isə B –ni və sonra isə (7.74) düsturu vasitəsi ilə χ_1 –nin qiymətini tapa bilərik.

Xaqqinsin vizkozimetrik sabiti (k') də həlledicinin təbiətindən asılıdır. Lakin k' -ilə A_2 arasında korrelyasiya yalnız mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün müəyyən edilmişdir. Bu halda A_2 , yəni həlledicinin polimerə hərisliyi böyük olduqda k' - kiçik olur. Sərt-zəncirli polimerlər üçün bu iki kəmiyyət arasında heç bir korrelyasiya yoxdur.



Şəkil 7.4

Bir çox hallarda həlledicinin keyfiyyətinin pisləşməsi (onun polimerə hərisliyinin azalması) ayrı-ayrı mayeləri seçməklə yox, yaxşı həllediciyə pis həlledici əlavə etməklə əldə olunur. Sistemdə pis həlledicinin miqdarı artdıqca məhlulda polimer yumağı çox sıxılır, yəni $[\eta]$ -kiçik olur. Doğrudan da, bəzi sistemlərdə yaxşı həllediciyə əlavə olunan həlledicinin konsentrasiyası artdıqda $[\eta]$ -nin azalması müşahidə olunur. Lakin bir çox sistemlər üçün $[\eta]$ və k' ilə yaxşı həllediciyə əlavə olunan pis həlledicinin konsentrasiyası arasında ekstremal asılılıq müşahidə olunur (şəkil 7.4).

Belə asılılıq ona görə baş verir ki, əvvəlcə pis həlledicinin əlavə olunan ilk hissələri həlledici qarışığının keyfiyyətini

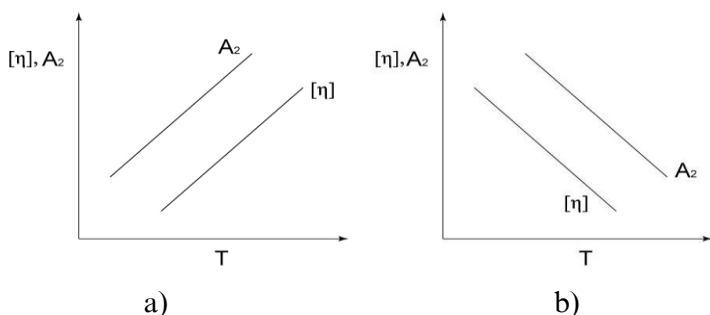
yaxşılaşdırır, bu zaman $[\eta]$ artır, k' isə azalır, sonrakı əlavələr isə pisləşdirilir və $[\eta]$ -azalır, k' - isə artır. Son vaxtlar belə ekstremal asılılıq bir çox sistemlərdə müşahidə olunmuşdur. Xarakteristik özlülüynün iki dənə additiv qiyməti

$$[\eta]_{add} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2 \quad (7.76)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada $[\eta]_1$ və $[\eta]_2$ –polimerin hər bir mayedə ölçülmüş xarakteristik özlülükləri, φ_1 və φ_2 isə bu mayelərin binar qarışıqda həcm paylarıdır. Xarakteristik özlülüynün ölçülmüş və aditiv qiymətləri arasındakı fərq həm müsbət, həm də mənfi qiymətlər ala bilər. $[\eta]$ -nın bu xarakteri iki faktorla- mayeləri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri və onlardan birinin polimerdə adsorbsiyasının digərinin adsorbsiyasında böyük olmasıdır. Əgər mayelər bir-biri ilə zəif qarşılıqlı təsirdədirlərsə, onlar polimerlə güclü qarşılıqlı təsirdə olurlar və belə sistemdə polimer yumağı çox şişir və $[\eta] > [\eta]_{add}$ olur. Əksinə, mayelər bir-biri ilə güclü qarşılıqlı təsirdədirlərsə, onda onların polimerlə qarşılıqlı təsirləri zəif olur və yumağ zəif şişir və $[\eta] < [\eta]_{add}$ olur.

Beləliklə, nəzəriyyədən görünür ki, χ və $\Delta[\eta]$ kəmiyyətlərinin işarələri uyğun gəlir və bu fakt təcrübədə təsdiq olunur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu uyğunluq keyfiyyət xarakteri daşıyır.

Xarakteristik özlülük temperatur artdıqda bəzi hallarda artır, bəzi hallarda isə azalır. Bu dəyişmə həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyinin temperatur əmsalı ilə və xüsusi halda sistemin ikinci virial əmsalını temperatur əmsalı ilə əlaqədardır. (şəkil 7.5).



Şəkil 7.5

Əgər həlledicinin polimer termodinamik hərisliyi temperatur artdıqca yaxşılaşırsa (A_2 -artır), polimer yumağı çox şişir və $[\eta]$ artır. Bu, məhlulun fazalara ayrılmasının yuxarı böhran temperaturunun ($AYBT$) olduğu sistemlər üçün doğrudur. Bəzən əksinə, temperatur artdıqca polimerə hərislik (A_2) və $[\eta]$ azalır. Bu isə fazalara ayrılmanın aşağı böhran temperaturu ($AABT$) olan sistemlər üçün doğru olur.

§7.8. Qatı polimer məhlullarının reoloji xassələri

Məhlulda maddənin molekulları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olurlarsa, belə məhlullar qatı məhlullar adlanırlar. Polimer məhlullarında bu qarşılıqlı təsirlər nəticəsində özlülük kəskin olaraq artır və onun qiyməti təmiz həlledicinin özlülüyündən dəfələrlə böyük olur.

Ferri nisbi özlülüynü yüzdən artır olan $(\eta_{moh}/\eta_{halled.}) \geq 100$ məhlulların qatı məhlullar hesab olunmasını təklif etmişdir.

Qatı polimer məhlullarının reoloji xassələrinin tədqiqi həm polimerlərin yenidən emal texnologiyasının qarşısında duran məsələlər baxımından, həm də onların fluktuasiya xarakterli fəza torunun quruluşu haqqında qiymətli məlumatlar almaq baxımından çox maraqlıdır. Daxilində həlledici yerləşən fluktuasiya xarakterli fəza toru müəyyən cıxılıqla qablaşmış makromolekullardan təşkil olunmuş aqreqatlardan və assosiatlardan ibarətdir.

Məhlulun makromolekullar və həlledici tərəfindən tutulmayan sərbəst həcmi, sıxlığı və toru əmələ gətirən aqreqatların nizamlılıq dərəcəli bu cür torun quruluşunun əsas elementləridir.

Məhlulun deformasiyaya məruz qaldıqda fluktuasiya torunun və makromolekulyar aqreqatların dağılması və makromolekulyar yumaqların yüksək elastikliyi yaradan (açılması) prosesləri başlayır.

Əgər məhlula tətbiq olunan mexaniki enerji molekulların istilik hərəkətlərinin enerjisi ilə eyni tərtibdədirsə, başqa sözlə, deformasiya sürəti kiçikdirsə, onda məhlulun quruluşunun də-yişməsi

də kiçik olur və bu dəyişmələr istilik hərəkəti nəticəsində aradan qalxır. Buna görə də məhlulun quruluşu axmadan əvvəl və axmadan sonra praktiki olaraq eyni olur. Bu mənada $\sigma_{\text{sür}}$ və ε kəmiyyətlərinin kiçik qiymətlərində ölçülən ən böyük Nyuton özlülüyü quruluşu dəyişməyən məhlulun axmasını xarakterizə etdirir və ona görə də müxtəlif faktorların η_0 -ın qiymətinə təsirini öyrənməsi çox vacibdir.

§7.9. Qatı məhlulların ən böyük Nyuton özlülüyünə (η_0)- təsir edən amillər

1. Məhlulun konsentrasiyasının təsiri.

Polimer məhlullarının xassələri iki qrupa bölünə bilən müxtəlif nəzəriyyələr baxımından geniş konsentrasiya oblastında təhlil edilmişdir.

Onlardan biri məhlulda özlərini müstəqil quruluş vahidli kimi onlardan molekulyar yumaqların mövcudluğu təsəvvürlərinə (duru məhlullar yaxınlaşması), ikincisi isə flüktuasiya toru və sərbəst həcmnin olması təsəvvürlərinə (polimer ərintiləri yaxınlaşması) əsaslanır.

Birinci qrup nəzəriyyələrə əsaslanaraq alınan nəticələr mütəhərrik zəncirli polimerlərin duru məhlullarında özlərini doğruldurlar.

Sərbəst həcm təsəvvürlərinə əsaslanaraq alınan tənliklər isə qatı polimer məhlullarının özlülüyünün konsentrasiyadan asılılığını daha yaxşı təsvir edir. Duru məhlullar üçün ilk tənlik Fudjiti və Kisimeto tərəfindən təklif olunmuşdur.

$$-\frac{1}{\ln a_c} = f(T, \varphi_1^*) + \frac{f(T, \varphi_1^*)}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{(\varphi - \varphi_1^*)} \quad (7.77)$$

$$a_c = \frac{\eta(T, \varphi_1) (1 - \varphi_1^*)}{\eta(T, \varphi_1^*) (1 - \varphi_1)} \quad (7.78)$$

Burada $\eta(T, \varphi_1)$ və $\eta(T, \varphi_1^*)$ - T -temperaturunda həlledicinin həcmi payları φ_1 və φ_1^* olan məhlulların özlülük əmsalları (ikinci məhlul standart məhlul kimi seçilmişdir), $f(T, \varphi_1^*)$ - standart konsentrasiyalı məhlulun nisbi sərbəst həcmi, $\beta'(T)$ - polimerlə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsir funksiyasıdır.

(7.77) düsturundan görünür ki, $\frac{1}{\ln a_c} - f\left(\frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*}\right)$ -asılılığı düz xətt olmalıdır və bu düz xəttin

bucaq əmsalına görə $\beta'(T)$ funksiyasını, bu düz xəttin ordinat oxunu kəsərək ayırdığı parçanın vasitəsilə isə $f(T, \varphi_1^*)$ funksiyasını tapmaq olar. Qeyd edək ki, standart kimi istənilən konsentrasiyalı məhlul və ya təmiz polimer ($\varphi_1^* = 0$) götürülə bilər.

Bir çox polimer-həlledici sistemləri üçün (7.78) düsturu təcrübi olaraq yoxlanılmış və $\varphi_2 < 0,5$ olan məhlullar üçün təcrübədən alınan nəticələrlə bu düsturdan alınan nəticələrin üst-üstə düşükləri müəyyən edilmişdir.

Bukki və Kelli polimerin və həlledicinin sərbəst həcmələri üçün (V_{f_2} və V_{f_1}) tapılmış qiymətlərindən istifadə edərək polimer məhlulunun özlülüyünü konsentrasiya ilə əlaqələndirən ikinci tənliyi almışlar.

$$f_2 = \frac{V_{f_2}}{V} = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_s) \quad (7.79)$$

$$f_1 = \frac{V_{f_1}}{V} = 0,025 + \alpha_s (T - T_s') \quad (7.80)$$

Burada f_1 və f_2 - uyğun olaraq, həlledicinin və polimerin sərbəst həcmə verdiyi paylar, 0,025 –

maddənin şüşələşmə temperaturunda nisbi sərbəst həcmi, $4,8 \cdot 10^{-4} (1/^{\circ}\text{C})$ - polimerin istidən genişlənmə əmsalı, α_s - həlledicinin istidən genişlənmə əmsalı ($10^{-3} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$ tərtibində olur), T_s, T'_s - polimerin və həlledicinin şüşələşmə temperaturlarıdır.

Sərbəst həcmənin additivliyini qəbul edərək müəlliflər

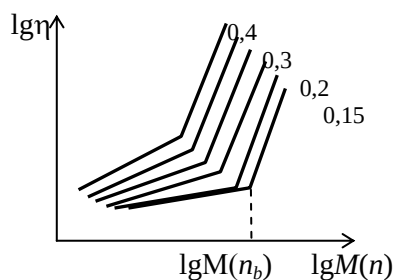
$$\ln(\eta/B) = 4 \ln d_2 \left\{ \varphi_2 \left[0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_s) \right] + (1 - \varphi_2) \left[0,025 + \alpha_s (T - T'_s) \right] \right\}^{-1} \quad (7.81)$$

düsturunu almışlar. Burada d_2 - polimerin məhlulda sıxlığı və ya kütlə konsentrasiyası, φ_2 - polimerin məhlulda həcm hissəsi, η - məhlulun özlülüyü, B - polimerin molyar kütləsindən asılı parametrdir. Bu düstur bir sıra sistemlər üçün yoxlanılmış və müəyyən olunmuşdur ki, təcrübi nəticələrlə hesablamadan alınmış nəticələr həll olmuş polimerin şüşələşmə temperaturundan yuxarı temperaturalarda daha yaxşı üst-üstə düşürlər. Lakin bəzi sistemlərdə sərbəst həcmənin additivliyi ödənilmədiyindən təcrübə ilə nəzəriyyənin verdiyi nəticələr bir-birindən fərqlənirlər.

2. Molekulyar kütlənin təsiri.

Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüyünün loqarifminin ($\lg \eta$) polimerləşmə dərəcəsinin loqarifmindən ($\lg n$) asılılığı təmiz polimerlərdə olduğu kimi polimerləşmə dərəcəsinin böhran qiymətində kəsişən iki düz xəttlə ifadə olunur (şəkil 7.6).

Şəkildən görmək olar ki, polimerləşmə dərəcəsinin $n > n_b$ qiymətlərində düz xəttin bucaq



Şəkil 7.6

əmsalı polimerin müxtəlif həcm hissələrindəki bütün məhlullar üçün eyni olub, 3,4-ə bərabərdir.

Bukkinin nəzəri mülahizələrinə əsasən məhlulun konsentrasiyası azaldıqda düz xətlərin kəsişmə nöqtələri n_b -nin qiymətlərini artırır. Lakin polimerləşmə dərəcəsinin məhlulun konsentrasiyasına hasili dəyişməyərək ($n_b \cdot c$) təxminən sabit qalır. Bu hasil polimerin təbiətindən asılıdır. Polimer zənciri sərt olduqda $n_b \cdot c$ hasili daha kiçik olur.

Temperatur artdıqda $n_b \cdot c$ hasili cüzi olaraq artır. Qeyd

edək ki, polimerləşmə dərəcəsinin böhran qiyməti (n_b)

məhlulda flüktuasiya fəza torunun yaranmağa başlaması halına uyğun gəlir. Şəkildəki qrafiklərdən alınan nəticələr və $n_b \cdot c$ hasilinin sabitliyi göstərir ki, fəza flüktuasiya toru polimerin molyar kütləsi böyük olduqca məhlulun daha kiçik konsentrasiyalarında əmələ gəlir.

3. Həlledicinin təsiri.

Polimer məhlullarının özlülüyü polimerin məhluldakı həcm payı ilə yanaşı həlledicinin təbiətindən də asılıdır. Burada əsas rolu həlledicinin özlülüyü, həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyi və ya onun keyfiyyəti oynayır. Əgər, iki həlledicinin polimerə hərisliyi eyni, özlülükləri fərqlidirsə, onda özlülüyü böyük olan həlledicidəki məhlulun özlülüyü daha böyük olur. Bu fərq nisbətən kiçik olur. Lakin həlledicilərin polimerə termodinamik hərisliklərinin fərqi məhlulun özlülüyünə əsaslı sürətdə təsir göstərir və bu təsir polimer zəncirinin sərtliyi və zəncirlərarası qarşılıqlı təsir böyük olduqda özünü daha çox büruzə verir.

Mütəhərrik zəncirli polimer (məsələn, polidimetilsiloksan) məhlullarının özlülüyü məhlulun praktik olaraq bütün konsentrasiya oblastında həlledicinin polimerə hərisliyi azaldıqda (həlledicinin keyfiyyəti pisləşdikdə) azalır, sərt zəncirli və polyar polimer (məsələn, asetatselluloza) məhlulların özlülüyü isə artır.

Mütəhərrik zəncirli polimer məhlullarının, həlledicinin keyfiyyəti pisləşdikcə özlülüyün azalması, makromolekulyar yumaqların sıxılması ildə izah olunur. Lakin sərtzəncirli polimer məhlullarının həlledicinin keyfiyyəti pisləşdikcə özlülüyünün artması bu cür izah oluna bilməz. Bu, həlledicinin polimer molekullarından ibarət aqreqatların dağılması ilə izah oluna bilər.

Aydınır ki, həlledici termodinamik mənada yaxşıdırsa, yəni polimerə hərisliyi böyükdürsə, o polimerin quruluşunu daha çox dağıdır və ona görə də məhluldakı flüktuasiya toru belə halda çox da sıx olmur.

Pis həlledici isə yalnız möhkəm olmayan quruluş oblastlarına girə bilər və daha möhkəm quruluşa malik olan oblastlar dağılmamış qalırlar. Ona görə məhlulun flüktuasiya toru daha sıx olur və bu isə özlülüynün daha böyük qiymətlərinə gətirir.

Beləliklə, həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin pisləşməsi həm makromolekulların konformasiyasına, həm də onların aqreqatlaşma dərəcəsinə təsir göstərir ki, bunların birincisi özlülüynü azaldır, ikincisi isə artırır. Əgər bu iki effekt bir-birini kompensə edərsə, onda polimer məhlulunun özlülüynü həlledicinin keyfiyyətindən asılı olmur.

Bu nəticələr göstərir ki, duru məhlullarda müşahidə olunan qanunauyğunluqları qatı məhlullara aid etmək olmaz. Doğrudan da, məsələn, duru məhlullarda həlledicinin özlülük azalır, qatı məhlulların isə nisbi özlülüynü artır.

4. Temperaturun təsiri.

Polimer məhlullarının Nyuton özlülüynünün qiyməti, kiçikmolekullu mayelərdə olduğu kimi, temperaturun artması ilə azalır və bu, adətən istilik hərəkətinin təsiri nəticəsində məhlulun quruluşunun dəyişməsinə əsasən izah olunur. Təmiz mayelərdən fərqli olaraq məhlullarda temperatur artdıqda istilik hərəkətinin intensivliyinin artması ilə yanaşı həlledicinin həll olan maddəyə termodinamik hərisliyi, başqa sözlə, həlledicinin keyfiyyəti dəyişir. İstilik hərəkətinin intensivliyinin artması həmişə özlülüynün azalmasına səbəb olur, lakin həlledicinin keyfiyyəti temperaturdan asılı olaraq müxtəlif cür dəyişir, temperaturun artması ilə həlledicinin keyfiyyətinin yaxşılaşması istilik hərəkəti kimi məhlulun quruluşunun dağılması istiqamətində təsir edir və beləliklə, özlülük bu halda kəskin azalır. Bu otaq temperaturlarında polimerin keyfiyyətə pis, temperatur artdıqca isə keyfiyyətə yaxşı həlledicilərdəki məhlullarda baş verir. (şəkil 7.7, 2 əyrisi.). Əgər temperatur artdıqda həlledicinin keyfiyyəti pisləşirsə, onda məhlulu qızdırdıqda, onun quruluşu dağılmır, əksinə yeni quruluş yaranır və bu, istilik hərəkətinin təsirini zəiflədir. Bu səbəbdən ikinci halda özlülük temperaturun dəyişməsindən asılı olaraq zəif dəyişir. (şəkil 7.7, 1 əyrisi).

Beləliklə, əgər otaq temperaturunda polimerin pis həlledicidəki məhlulunun özlülüynü yaxşı həlledicidəki məhlulun özlülüyndən çox böyükdürsə, temperaturun artması ilə bu məhlullar eyni özlülüyə bərabər ola bilər, başqa sözlə, temperatur artdıqda polimerin pis və yaxşı həlledicidəki məhlullarının özlülüklərinin fərqi aradan qalxır.

Beləliklə, yadda saxlamaq lazımdır ki, temperaturun polimerlərin qatı məhlullarının özlülüynə təsiri eyni zamanda həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin temperaturdan necə asılı olması ilə sıx əlaqədardır. Hər bir polimer üçün xarakterik olan müəyyən temperatur oblastı vardır ki, bu oblastda məhlulda baş verən quruluşun əmələ gəlməsi prosesi nəticəsində temperaturun artması ilə özlülük artır.

Qatı məhlullar üçün özlülüynün temperatur asılılığı

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta G_{\text{KB}}}{RT}} \quad (7.82)$$

Frenkel-Eyrinq tənliyi ilə ifadə olunur. Burada ΔG_{KB} -özlü axma prosesinin aktivləşmə Gibbs sərbəst enerjisi, R -universal qaz sabiti, T -mütləq temperatur və A -sabitdir.

Özlü axmanın aktivləşmə parametrlərinin hesablanması eksponentin əmsalının qeyri-müəyyənliyi nəticəsində çətinləşir. (7.82) ifadəsində $e^{\frac{\Delta G_{\text{KB}}}{RT}}$ -həddinin ölçü vahidi olmadığından A -sabit mayenin çox yüksək temperaturlardakı özlülüynünü xarakterizə edir, çünki belə temperaturlarda $e^{\frac{\Delta G_{\text{KB}}}{RT}} > 1$ olur.

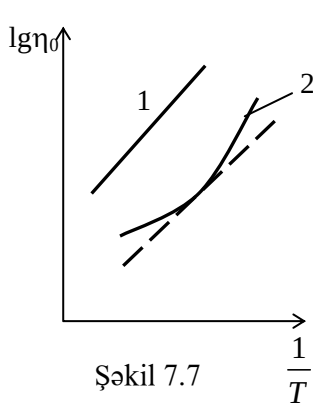
Məlumdur ki, çox yüksək temperaturlarda, yəni mayenin temperaturu qaynama temperaturuna yaxınlaşdıqda ($T \rightarrow T_{\text{qay}}$) bütün mayelərin özlülüynü 10^{-4} Pa·s qiymətinə yaxınlaşır. $T > T_{\text{qay}}$ temperaturlarda maye buxara çevrilir və eyni zamanda məlumdur ki, yüksək temperaturlarda qazların özlülüynü 10^{-4} Pa·s qiymətinə yaxınlaşır. Qeyd edək ki, plazmanın da özlülüynü bu qiymətə yaxınlaşır. Beləliklə, özlülüynün bu qiyməti istənilən maye üçün xarakterikdir və bu prosesə $\tau = 10^{-4}$

$12 \div 10^{-13}$ san relaksasiya müddəti uyğun gəlir. Bu atomların rəqsi hərəkətlərinə uyğun gələn özlülükdür. Beləliklə, Kobekonun təklif etdiyi kimi (7.82) ifadəsindəki eksponentin əmsalı bütün cisimlər üçün eyni olub, $A=10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ qiymətini alır. Onda (7.82) ifadəsindən

$$\Delta G_{103} = 2,303RT \lg \frac{\lambda}{10^{-4}} \quad (7.83)$$

$$\lg \eta = \lg 10^{-4} - \frac{\Delta S_{103}}{2,303 \cdot K} + \frac{\Delta H_{103}}{2,303 \cdot K} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.84)$$

alırıq. Özlülük məlum olarsa (7.83) ifadəsindən ΔG_{103} -ün qiymətini, (7.84) ifadəsindən isə $\lg \eta - 1/T$ -asılılığından özlü axının aktivləşmə istiliyini və onların fərqindən axmanın aktivləşmə entropiyasını tapa bilərik. Axmanın aktivləşmə parametrləri məhlulun quruluşunun dəyişməsinə çox həssasdır. Özlü axmanın aktivləşmə istiliyi $\Delta H_{\text{öz}}$ məhlulun möhkəmliyi, aktivləşmə entropiyası isə onun nizamlılıq dərəcəsi haqqında qiymətli məlumatlar verir. Məsələn, qeyri-polyar və az polyar, başqa sözlə, mütəhərrik zəncirli polimerlərin məhlulları üçün geniş temperatur

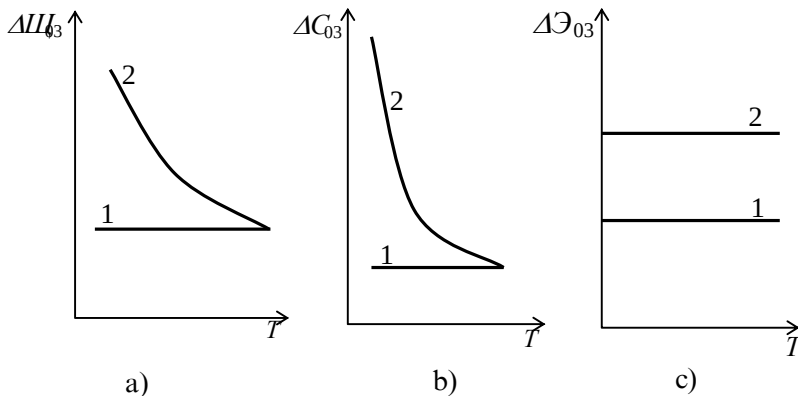


diapozonunda $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ asılılığının düzxətli olması xarakterikdir (şəkil 7.7-də 1 xətti).

Bu, o deməkdir ki, $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ kəmiyyətləri verilmiş temperatur intervalında temperaturdan asılı deyirdilər. Bu zaman onların qiymətləri kiçik olur ki, bu isə quruluşun möhkəm olmamasına və nizamsızlığına dəlalət edir (şəkil 7.8, a və 7.8, b-də 1 düzxətləri).

Polyar polimerlərin məhlulları üçün $\lg \eta - 1/T$ -asılılığı əyrə xəttli olur (şəkil 7.7-də, əyrə 2). Bu halda $\Delta H_{\text{öz}}$ -kəmiyyətinin qiyməti əyrinin hər bir nöqtəsinə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsalı vasitəsilə tapılır. $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ kəmiyyətlərin temperaturun funksiyalarıdır (7.8, a və b, 2 əyriləri) və kiçik temperaturlarda məsələn, asetat sellüloza üçün uyğun

olaraq $\Delta H_{\text{öz}}=188,5 \text{ kC/mol}$, $\Delta S_{\text{öz}}=290,5 \text{ kC/mol}$ qiymətlərini alırlar. Bu isə kiçik temperaturlarda məhlulun möhkəm nizamlı quruluşa malik olduğunu göstərir. Şəkildən görüldüyü kimi, məhlulu qızdırdıqda onun quruluşu dağılır və $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ yüksək temperaturlarda kəskin azalır. Əksər hallarda bu iki effekt bir-birini kompensə edir və ΔG_{103} -ün qiyməti kiçik olur və temperaturdan asılı olmur (şəkil 7.8, c-də 1 və 2 xətləri)



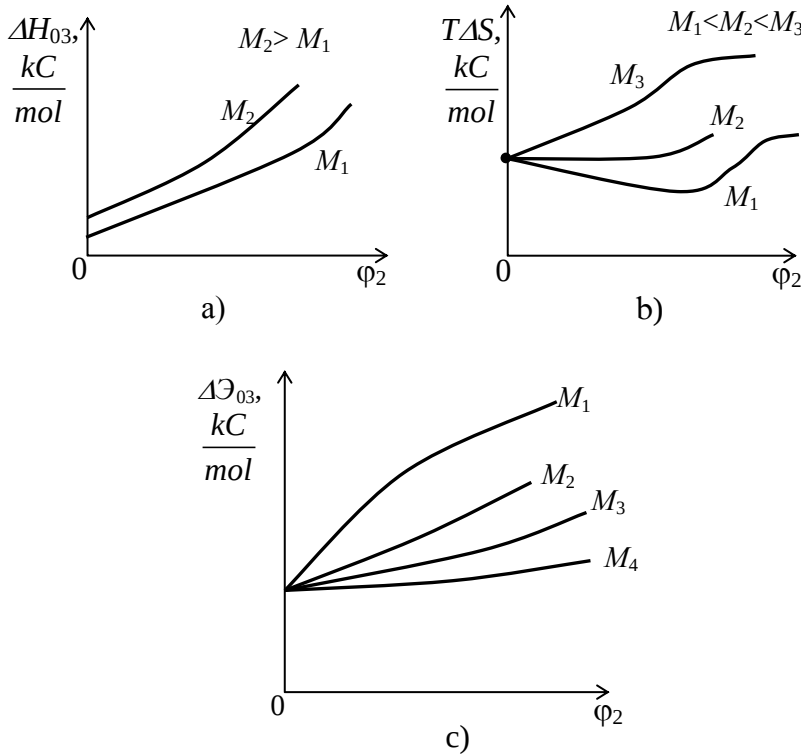
Şəkil 7.8.

Polimer məhlullarının axmasının aktivləşmə parametrlərinin polimerin konsentrasiyasından və molyar kütləsindən asılılığı şəkildə göstərilmişdir. Görüldüyü kimi, aktivləşmə istiliyi molyar kütlə artdıqca molyar kütlənin müəyyən qiymətinə qədər artır, sonra isə sabit qalır, aktivləşmə entropiyası kəsilməz olaraq azalır və bu səbəbdən həm özlülük, həm də aktivləşmə sərbəst enerjisi kəsilməz olaraq artır.

Deyilənlərdən aydın olur ki, molyar kütlə artdıqca aktivləşmə istiliyinin praktik olaraq sabit qalmasına baxmayaraq aktivləşmə sərbəst enerjisi aktivləşmə entropiyasının azalması hesabına

kəskin artır.

Şəkil 7.9, b-dən göründüyü kimi, aktivləşmə entropiyası müxtəlif işarəlilər ala bilər. Əgər məhlulun quruluşunun dağılması üstünlük təşkil edərsə, hər bir axma aktında sistem daha nizamsız olur və aktivləşmə entropiyası müsbət olur. Əgər axma aktında makromolekulların açılması və istiqamətlənməsi üçün gəlsə, onda axma zamanı sistem daha nizamlı olur və aktivləşmə entropiyası mənfi olur. Polimerin molyar kütləsi azaldıqda, onun yayılma dərəcəsi azalır və orientasiya effekti özünü az biruzə verir və ΔS -in mənfi qiymətləri modulca azalır və sonra öz işarəsini dəyişir.



Şəkil 7.9.

Məhlulun axmasının aktivləşmə istiliyinin konsentrasiyadan asılılığı müxtəlif həlledicilərdə müxtəlif olur. Termodinamik yaxşı həlledicilərdə məhlulun aktivləşmə istiliyi $\Delta H_{öz}$ monoton olaraq artır (şəkil 7.9, b), termodinamik pis həlledicilərdə isə kiçik konsentrasiyalar oblastında $\Delta H_{öz} - \phi_2$ asılılığında minimum müşahidə olunur.

Nəhayət, qeyd edək ki, temperaturun, həlledicinin təbiətinin, sürüşmə gərginliyinin və məhlulun konsentrasiyasının polimerlərin qatı məhlullarını özlülüyünə təsirləri bir-birini qarşılıqlı kompensə edirlər, başqa sözlə bu effektlərin superpozisiyası müşahidə olunur. Bu effektləri dəyişməklə istənilən özlüklü polimer məhlulları almaq olar.

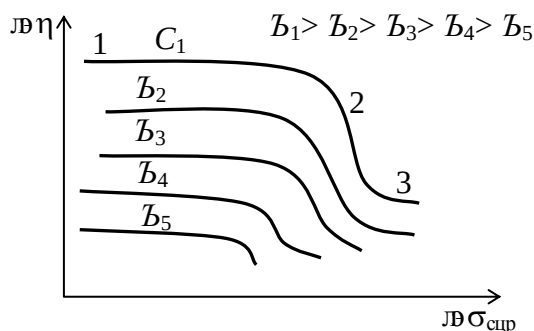
§7.10. Struktur özlülüü

Uzun müddət hesab olunurdu ki, II növ gəllərin əsas xüsusiyyəti onların axıcı olmamasıdır. Lakin bu növ gəllər sürüşmə gərginliyinin müəyyən limit qiymətindən böyük qiymətlərinə mayelər kimi axıcılığa malikdirlər. Beləliklə, II növ gəllər $\sigma < \sigma_\delta$ qiymətlərində özlərini elastiki bərk cisim kimi, $\sigma > \sigma_\delta$ qiymətləridə axan maye kimi aparırlar.

Çox böyük sürüşmə sürətlərində və gərginliklərində qatı polimer məhlullarında baş verən quruluş dəyişiklikləri elə böyük olur ki, bu dəyişikliklər istilik hərəkətlərinin təsiri ilə bərpa oluna bilmirlər. Ona görə də özlülük kəskin dəyişir və gərginliyin və deformasiyanın funksiyası olur. Məhlulun quruluşunda baş verən dəyişikliklər özünü mövcud fluktuasiya xarakterli torun dağılmasında və makromolekulların düzəlməsi və qarşılıqlı istiqamətlənməsi hesabına yeni

quruluşların yaranmasında biruzə verir. Bu proseslərin nisbətlərindən asılı olaraq gərginlik artdıqda məhlulun özlülüyü həm arta, həm azala, həm də sabit qala bilər. Bu isə məhlulun konsentrasiyasından, temperaturdan, həlledicinin keyfiyyətindən, polimer zəncirinin təbiətindən, molyar kütlənin paylanmasıdan və deformasiya rejimindən asılıdır.

Sürüşmə deformasiyası rejimində, əksər hallarda, sürüşmə gərginliyi artdıqda, məhlulun özlülüyünün bütün konsentrasiyaları üçün azalması müşahidə olunur (şəkil 7.10). Məhlulun özlülüyünün böyük gərginliklərdə azalması, eyni zamanda quruluşunun dağılması və makromolekulların istiqamətlənməsi prosesləri nəticəsində baş verir. Lakin quruluşun bir hissəsi, yəni daha möhkəm hissəsi dağılmır və ən kiçik Nyuton özlülüyünə uyğun gəlir. (Əyrilərin 3-cü hissələri). Qeyd edək ki, əyrilərin 1-ci hissəsi ən böyük Nyuton özlülüyün, 2-ci hissəsi isə struktur və effektiv özlülüyə uyğun gəlir.



Şəkil 7.10

§7.11. Polimer məhlullarının elastikliyi

Polimer məhlullarının elastikliyi makromolekul zəncirinin təbiətindən və həlledicinin keyfiyyətindən özlülüyə nisbətən zəif asılıdır. Həlledicinin keyfiyyəti mütəhərrik zəncirli polimer məhlullarının elastiklik moduluna praktiki olaraq təsir etmir. Lakin polyar polimerlərin elastiklik modulu termodinamik keyfiyyəti pis olan həlledicilərdə yaxşı həlledicilərdəki məhlulun elastiklik moduluna nisbətən daha böyük olur. Müxtəlif keyfiyyətli həlledicilərdəki məhlulların elastiklik modullarının bu fərqi onların özlülükləri arasındakı fərqdən çox kiçikdir. Beləliklə, demək olar ki, elastiklik modulu özlülüyə nisbətən həlledicinin növünə daha az həssasdır. Bu, onunla əlaqədardır ki, qatı polimer məhlullarının özlülüyü əsasən fluktuasiya torunun sıxlığı və zəncirlərarası qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olunduğu halda, onların yüksək elastikliyi isə polimer zəncirinin mütəhərrikliyi ilə müəyyən olunur. Lakin həlledicinin keyfiyyətinin fluktuasiya torunun sıxlığına təsiri molekulyar zəncirin mütəhərrikliyinə, xüsusən də mütəhərrikliyi böyük olan polimerin mütəhəkkərliyininə göstərdiyi təsirdən daha böyükdür. Kifayət qədər sərt zəncirli polimerlərdə məsələn, geləmələgətirən polimerlərdə isə həlledicinin keyfiyyəti zəncirin mütəhəkkərliyinə və eləcə də polimerin elastiklik xassələrinə əsaslı təsir göstərir.

§7.12. Polimer gellərinin reoloji xassələri

Fəsilə yüksək konsentrasiyalı polimer məhlullarının gel halına keçməsinə və gelə bəzi xassələri haqqında bəhs edərək görəcəyik ki, geləmələgəlmə prosesi özlülüyin zamana görə kəskin artması ilə xarakterizə olunur. Bu məhlulda müəyyən şəraitdə zamandan asılı olaraq tədricən istilik hərəkəti kiçik gərginliklərlə möhkəm eninə molekullararası rabitələrin yaranması ilə əlaqədardır. Lakin mövcud iki növ gellərin reoloji xassələri müxtəlif olur.

Birinci (I) növ gellərin makromolekulları bir-biri ilə möhkəm eninə kimyəvi rabitələrlə bağlı olduqlarından onlarda axma prosesi baş vermir. Onlar yalnız böyük gərginliklərin kimyəvi rabitələri qırıcıları halda, yəni bütün sistemi dağıtdıqları halda axa bilirlər. Bu halda dağılmış quruluşun hissələri yerlərini dəyişirlər, yəni kimyəvi axma müşahidə olunur. Kiçik normal və tangensial gərginliklərdə I növ gellər fəza torundan və şişmə dərəcəsindən asılı böyük, dönən,

yüksəkəlastiklik deformasiyalara malik olurlar. Bu növ gellər üçün

$$\sigma = \frac{dRT}{M_l} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (7.85)$$

düsturunu tədqiq etmək olur. Burada λ -nisbi uzanma deformasiyası, d -polimerin sıxlığı, M_l -torun düyünləri arasındakı hissənin molyar kütləsidir. Bu düstura görə $\sigma - \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$ -asılılığı düz xətt olmalıdır və bu düz xəttin bucaq əmsalından M_l -nin qiymətini hesablamaq olar. Çox kiçik deformasiyalarda σ ilə λ arasında düz mütənasib asılılıq müşahidə olunur.

II növ gellər flüktuasiya xarakterli olmayan fəza toruna malik olduqlarından onlar relaksasiya xarakterli yüksəkəlastikli döənən deformasiyalara uğramaq qabiliyyətinə malikdirlər. II növ gellərin yüksəkəlastik deformasiyaları molekullararası qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır və ona görə də energetik xarakter daşıyır. Məhz buna görə də belə gellərin sürüşmə modulu (Yunq modulu) temperatur artdıqca azalır və qatı məhlullardan fərqli olaraq həlledicinin keyfiyyətindən asılı olur.

Mövzu № 3. «Struktur temperatur» metodu. Bioloji sistemlərin elektrikkeçiriciliyi. Valden qanunu.

§ 17.1. Mayelərin quruluşu

Maye aqreqat halı maddənin bərk və qaz halları arasında aralıq mövqe tutur. Ona görə də yüksək temperaturlarda mayenin xassələri real qazın xassələrinə (molekulların bir-biri ilə tez-tez və çoxsaylı toqquşması), aşağı temperaturlarda isə bərk maddənin xassələrinə uyğun olur. Belə ki, əgər mayeni artan təzyiq altında qızdırsaq (əks təqdirdə maye buxara çevrilir) o, elə hala çatır ki, bu halda mayenin buxarlanması üçün enerji sərf olunmur. Bu, böhran halı adlanır. Böhran halındakı temperatur böhran temperaturu, təzyiq isə böhran təzyiqi adlanır. Bu kəmiyyətlər müxtəlif maddələr üçün müxtəlifdir. Böhran halında mayenin və onun buxarının bütün xassələri (enerji, sıxlıq vəs.) eyni olur. Deməli, əgər mayeni böhran təzyiqi altında qızdırsaq, böhran temperaturunda maye öz buxarından heç nə ilə, xüsusi halda, nə hissəciklərin hərəkət xarakteri ilə, nə quruluşu ilə fərqlənməyəcəkdir.

Digər tərəfdən, temperatur azaldıqca mayenin qazla (qaz və buxar anlayışlarını eyni qəbul etməli) oxşarlığı getdikcə onun uyğun kristalla oxşarlığı ilə əvəz olunur. Kristallaşma temperaturunda bu oxşarlıq maksimum olur. Lakin həm kristallaşma nöqtəsində, həm də hətta ən yüksək təzyiqlərdə maddənin maye və kristal halları arasında müəyyən fərq qalır. Bu fərq çox da böyük deyildir. Belə ki, bərkimə (ərimə) zamanı maddənin xassələri, bir qayda olaraq, az dəyişir. Bunu 17.1 cədvəlindən də görmək olar; həmin cədvəldə ərimə nöqtəsində bəzi metallar üçün həcm V , xüsusi istilik tutumunun C , sıxılma əmsalının χ nisbi dəyişməsi, həm də ərimə istiliyi göstərilmişdir. Qeyd edək ki, buna oxşar mənzərə təkcə metallar üçün deyil, olduqca müxtəlif maddələr üçün, həm də bir çox digər xassələr üçün müşahidə olunur. Məsələn, əksər maddələr üçün kristallaşma zamanı həcm dəyişməsi 10% olur. Bu isə o deməkdir ki, hissəciklər arasındakı məsafə $\approx 3\%$ dəyişir, yəni mayədə hissəciklərin yerləşməsi qaydası onların kristalda yerləşməsinə çox yaxındır. Maye və bərk hallarda maddənin istilik tutumunun az fərqlənməsi göstərir ki, maye və bərk hallarda hissəciklərin istilik hərəkəti oxşardır. Bu fakt həm də onunla sübut olunur ki, ΔH_{bux} buxarlanma istiliyinə nisbətən ΔH_e ərimə istiliyi azdır. Məsələn, HI üçün $\Delta H_{bux} = 5$ kkal/mol olduğu halda, $\Delta H_e = 0,7$ kkal/mol-dur. Buradan belə nəticə çıxarmaq olar ki, mayədə, heç olmasa kristallaşma nöqtəsi yaxınlığında, hissəciklərin kristallara xas olan nizamlı düzülüşü yalnız qismən pozulmuş olur. Mayenin kristala yaxın olmasına əsaslanan təsəvvürləri ilk dəfə 1934-cü ildə J.İ.Frenkel irəli sürmüşdür.

Mayelərdə molekulların fəzada nizamlı düzülüşünün olması bir çox təcrübi faktlarla, xüsusilə işığın, rentgen şüalarının, neytronların və elektronların səpilməsinə dair təcrübələrlə təsdiq olunur.

Kristallaşma temperaturuna yaxın olan temperaturlarda mayelərin debayqramları kristalların rengenogramlarına oxşayır və fərq yalnız həlqələrin kəskin olmasındadır. Maraqlıdır ki, temperatur artdıqca bu fərq də kəskin nəzərə çarpır.

Cədvəl 17.1

Ərimə nöqtəsində bir sıra metalların bəzi xarakteristikaları

Metal	$t_\theta, ^\circ\text{C}$	$\frac{V_m - V_k}{V_k} \cdot 100$	$\frac{C_m - C_k}{C_k} \cdot 100$	$\frac{\chi_m - \chi_k}{\chi_k} \cdot 100$	$\Delta H_0 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$
Cd	321	4,7	3,4	30,0	1,47
Hg	-39	3,6	-2,4	6,4	0,55
Pb	327	4,8	7,7	8,3	1,20
Sn	232	2,8	-6,3	21	1,66

Mayelərin quruluşunun rentgen təhlilinə əsasən belə hesab etmək olar ki, mayelər ya xeyli dərəcədə deformasiya olunmuş mikroskopik aqreqatlar çoxluğundan ibarətdir, ya da ki, çox kiçik oblastlarda (yaxın qonşular ilə) nizamlı quruluşa malik olan kəsilməz tor şəklindədir.

Birinci fərziyyəyə görə mayədə külli miqdarda «kristallik adacıqlar» vardır və onlar bir-birindən hissəciklərin nizamsız yerləşdiyi oblastlarla ayrılmışlar. Bu «kristallik adacıqlar»ın (onlara sibotaksik qruplar da deyilir) kəskin sərhədi yoxdur, onlar yerlərini dəyişərək hissəciklərin nizamsız yerləşdiyi oblastlara daxil ola bilər; bu zaman nəinki hissəciklər itirə və ya qazana bilər, hətta parçalana və yenidən yarana bilər. Qazda olduğu kimi onlar bütün həcm boyu yerini dəyişir, kristalda olduğu kimi tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs edir. Mayenin qızdırılması sibotaksik qrupların «oturaq» həyat müddətini azaldır, soyudulması isə əksinə, artırır. Beləliklə, mayenin quruluşu haqqında təsəvvür qazlar və kristalların quruluşu haqqında təsəvvürlərin sintezi kimi formalaşır: kiçik həcməldə molekullar

nizamlı düzülərək «kristallik adacıqlar» əmələ gətirir və bu «adacıqlar» mayenin bütün həcmi boyunca nizamsız paylanmışlar.

İkinci fərziyyəyə görə maye kvazikristallik quruluşa malikdir. Belə ki, mayədə hər bir molekul öz yaxın qonşuları ilə, bu maddənin kristalındakı nizamlı düzülüşə uyğun qaydada, əhatə olunmuşdur. Lakin növbəti qonşu molekulların düzülüşündə bu nizamlılıq bir qədər pozulmuşdur və özü də baxılan molekuldan uzaqlaşdıqca bu pozulma daha çox olur. Başqa sözlə, mayədə molekulların düzülüşündə nizamlılıq müəyyən kiçik oblastlarda mövcuddur (yaxın nizamlılıq). Mayeni kristaldan fərqləndirən də məhz bu xüsusiyyətdir. Belə ki, kristalda hissəciklərin nizamlı düzülüşü bütün istiqamətlərdə və kristalın bütün həcmi boyu mövcuddur (uzaq nizamlılıq). Beləliklə, $T \rightarrow T_{krist.}$ olduqda maye uzaq nizamlılığı pozulma, yəni təhrif olunmuş kristaldır.

Bu fərziyyələrin hər hansı birinə üstünlük vermək çətindir. Əsas məsələ odur ki, hər iki fərziyyə mayenin xassələrini izah edir və mayədə kristallaşma nöqtəsinə yaxınlaşdıqca hissəciklərin daha da artan müəyyən nizamlı düzülüşü mövcuddur.

Çoxatomlu molekullardan təşkil olunmuş mayelərdən rentgen şüalarının səpilməsinin tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, molekulların nəinki yerləşməsində, həm də qarşılıqlı yönəlməsində müəyyən qanunauyğunluq vardır. Polyar molekullar üçün belə yönəlmə hidrogen rabitəsinin təsiri özünü biruzə verdikdə daha da güclənir.

Maye kristallaşarkən hissəciklərin paylanması ümumiyyətlə çox az dəyişsə də bəzi maddələr üçün bu dəyişmə kəskin olur. Bu halda kristallaşma hissəciklərin «yenidən yerləşməsi» ilə müşayiət olunur və çox çətinləşir. Kristallaşmanın belə çətinləşməsi mayenin ifrat soyumasına, yəni kristallaşma temperaturundan aşağı temperatura qədər soyusa da maye halında qalmasına imkan yaradır. Bütün digər şərtlər eyni olduqda, maddənin maye və bərk hallarda «izoquruluşluğu» az olduqca, ifrat soyumanın mümkün olan həddi yuxarı olduğundan, ifrat soyuma qabiliyyətinə görə, mayenin quruluşu haqqında bilavasitə fikir söyləmək olar.

Maye molekullarının nizamsız hərəkəti onlar arasındakı məsafələrin daim dəyişməsinə səbəb olur. Ona görə də belə demək olar ki, mayenin quruluşu statistik xarakter daşıyır. Mayeləri kristallardan fərqləndirən mühüm cəhət də bundan ibarətdir. Maye molekullarının nizamlı yerləşməsinin statistik xarakter daşması nəticəsində flüktasiyalar baş verir: mayenin orta sıxlığından kənara çıxmalar, molekulların orta oriyentasiyasının pozulması və s.

Maye maddələrdən su və elektrolitlərin suda məhlulları daha çox maraq kəsb edir.

§ 17.2. Suyun quruluşu və xassələri

Su təbiətdə ən qərribə maddədir. K.E.Siolkovski demişdir ki, əgər Yer bəşəriyyətin beşiydirsə, dünya okeanı da yerdə həyatın beşiyidir. Zirvəsi İnsan olan canlı həyatın uzun sürən və mürəkkəb inkişafı okeanda başlamışdır. Günəş enerjisinin suda həll olmuş qazları və müxtəlif maddələri müxtəlif çevrilmələrə məruz qoyması canlı həyatın yaranmasının başlanğıcı olmuşdur. Belə fərz olunur ki, başlanğıcda bir hüceyrəli orqanizmlər əmələ gəlmiş, sonralar isə bioloji təkamül yolu ilə onlardan təşkil olunmuş ali sistemlər, o cümlədən İnsan əmələ gəlmişdir.

Canlı orqanizmin həyat fəaliyyətində suyun xüsusi rolu onun hüceyrə və toxumaların yalnız tərkib hissəsi olmasından deyil, eyni zamanda bütün biokimyəvi proseslərin getməsi üçün əlverişli mühit olmasından da ibarətdir. Digər mayelərlə müqayisədə suyun demək olar ki, bütün xassələri qeyri-adidir, yəni anomaldır. Müəyyən edilmişdir ki, anomallığına görə su ilə yalnız helium rəqabətdə ola bilər. Lakin maye heliumun qeyri-adi xassələri, məsələn, ifrataxıcılıq özünü mütləq sıfır yaxın çox aşağı temperaturlarda ($T=4,2$ K) biruzə verir və bu xassə spesifik kvant qanunları ilə izah olunur. Maye helium ekzotik maddə adlandırıla bilər.

Suyun xassələrindəki qeyri-adilik onun canlı orqanizmə bir sıra funksiyaları yerinə yetirməsinə kömək edir.

Su, mühit kimi, orqanizmdə osmos və diffuziya vasitəsi ilə maddələrin daşınması, hüceyrə və orqanların qorunması (məsələn, beyin xarici mexaniki təsirlərdən kəllə sümüyü ilə yanaşı, kəllə-beyin mayesi vasitəsilə də qorunur), çox böyük istilik tutumuna və buxarlanma istiliyinə malik olması hesabına orqanizmin soyuqdan və istidən qorunması kimi çox vacib funksiyaları yerinə yetirir. Su böyük enerjili şüalanmanı udma qabiliyyətinə malikdir və canlı orqanizmlərdə enerjinin ötürülməsində böyük rol oynayır.

Beləliklə, demək olar ki, bioloji funksiyalar əsasən suyun strukturunun nizamlanmasına, ya da dağılmasına yönəlmişdir. Belə hesab etmək olar ki, həyatın öyrənilməsi sadələşdirilmiş olsa da, elə, müxtəlif struktur səviyyələrində suyun öyrənilməsi deməkdir.

§ 17.2.1. Suyun fiziki xassələri

Suyu digər adi mayelərdən fərqləndirən əsas fiziki-kimyəvi xassələr aşağıdakılardır:

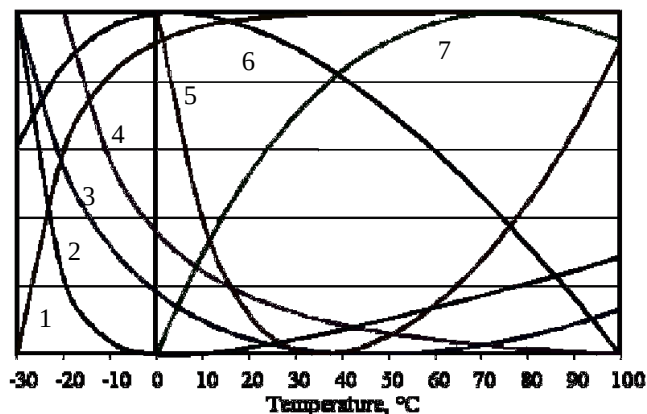
1. Su 1 atm. təzyiqdə qeyri-adi yüksək ərimə (0°C) və qaynama (100°C) temperaturuna malikdir. Təzyiq artdıqca bərk suyun ərimə temperaturu azalır.
2. Suyun səthi gərilmə əmsalı və özlülüyü anomal yüksəkdir.
3. Suyun sıxlığının temperaturdan asılılığında maksimum müşahidə olunur ($3,984^{\circ}\text{C}$) və təzyiq artdıqca maksimal sıxlığa uyğun temperatur azalır.
4. Suyun buxarlanma istiliyinin qiyməti digər mayelərdə olduğundan çox böyükdür.
5. D_2O və T_2O molyar kütlələrinin H_2O -dan fərqləri hesabına fiziki xassələrinə görə sudan gözlənilməyincə daha çox fərqlənir. Məsələn, onların maksimal sıxlığa uyğun temperaturları artır (uyğun olaraq $11,85^{\circ}\text{C}$ və $13,4^{\circ}\text{C}$).
6. Temperatur azaldıqda suyun özlülüyü qeyri-adi olaraq artır, təzyiq artdıqda isə azalır.
7. Suyun istidən genişlənmə əmsalı kiçikdir.
8. Suyun istilik tutumu anomal yüksəkdir və onun temperaturdan asılılığında minimum (36°C) müşahidə olunur.
9. Su qeyri-adi kiçik sıxılmaya malikdir və bu sıxılmanın temperaturdan asılılığının minimumu ($46,5^{\circ}\text{C}$) vardır.
10. Suda səsin sürətinin temperaturdan asılılığında maksimum (73°C) müşahidə olunur.

Suyun bəzi termodinamik parametrlərinin temperaturdan asılılığı şəkil 17.1-də verilmişdir.

Əvvəlcə onu qeyd edək ki, suyun ərimə və qaynama temperaturlarının və buxarlanma istiliyinin digər mayələrə nisbətən çox böyük olması onun molekulları arasında güclü cazibə qüvvələrinin olduğunu göstərir. Müqayisə məqsədilə su və başqa mayələr üçün bu parametrlərin qiymətləri cədvəl 17.2-də göstərilmişdir.

Maye suyun strukturunun öyrənilməsində sabit təzyiqdə buzun strukturuna istinad etmək olar. Buzda su molekulları bir-birilə hidrogen rabitəsi ilə birləşərək tetraedr əmələ gətirirlər (şəkil 17.2).

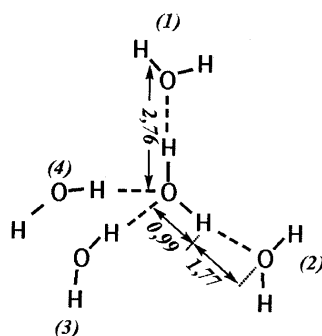
Belə ki, buz əridikdən sonra sıxlıq artaraq 4°C -də maksimumdan keçir (şəkil 6.1, 6 əyrisi) və temperaturun sonrakı artması zamanı azalır. Adi mayelərdə isə temperatur artdıqda sıxlıq həmişə azalır.



Şəkil 17.1. 1-özlülüyün təzyiqə görə dəyişməsi; 2- istidən genişlənmə; 3-sıxılma; 4-özlülük; 5-xüsusi istilik tutumu(C_p); 6-sıxlıq; 7-səsin sürəti

Cədvəl 17.2

Maye	$t_{er}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{qay}, ^{\circ}\text{C}$	$\lambda, \text{kal/q}$
Su	0	100	540
Metil spirti	-98	65	263
Etil spirti	-117	78	204
Propil spirti	-127	97	164
Aseton	-95	56	125
Heksan	-98	69	101
Benzol	6	80	94
Xloroform	-63	61	59



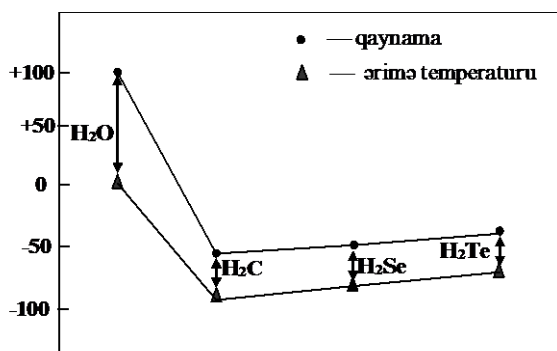
Şəkil 17.2. Suyun tam koordinatlaşdırılmış tetraedrik strukturu: (1) və (2) molekulları, həmçinin mərkəzi H_2O molekulu kağız müstəvisi üzərində yerləşir. (3) molekulu müstəvinin üstündə, (4) molekulu isə altında yerləşirlər. Beləliklə, (1), (2), (3) və (4) molekulları tetraedr bucaqlarında yerləşirlər. Məsafələr anqstremlə verilmişdir.

Suyun sıxlığı ilə əlaqədar olan ikinci anomallıq ondan ibarətdir ki, suyun sıxlığı buzun sıxlığından böyükdür. Qeyd edək ki, suyun bu xassəsi hesabına buz suyun səthində üzür, su isə qışda sututarın dibinə qədər donmur.

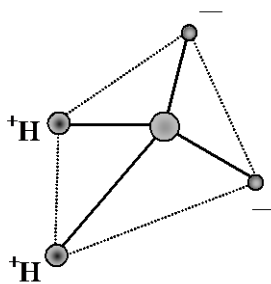
İndi isə suyun istilik tutumunun temperaturdan asılılığından müşahidə olunan ən böyük anomallığa baxaq (şəkil 17.1, 5 əyrisi). Əksər hallarda kristal əridikdən sonra maddənin istilik tutumu çox az ($\sim 10\%$) dəyişir. Buz əridikdə isə istilik tutumu 9 kal/mol-dan 18 kal/mol qiymətinə qədər, yəni iki dəfə artır. Heç bir maddənin ərimə prosesində istilik tutumu belə böyük sıçrayışla dəyişmir. Buzu qızdırmaq üçün ona verilən istilik miqdarı əsasən molekulların istilik hərəkətlərinin sürətlərinin artmasına sərf olunur. Buz əridikdən sonra istilik tutumunun sıçrayışla artması suda yeni enerji sərfi böyük olan proseslərin baş verdiyini göstərir. Verilən istilik miqdarı yeni proseslərin baş verməsinə sərf olunur və bu da istilik tutumunun artmasına səbəb olur.

§ 17.2.2 Hidrogen rabitəsi

Suyun quruluşunun spesifik xüsusiyyətləri də məhz onun molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin təbiəti ilə əlaqədardır. Əgər suya yaxın mayelərin, yəni Mendeleyev cədvəlindəki VI qrup elementlərinin hidridlərinin ən sadə xassələrini suyun xassələri ilə müqayisə etsək (şəkil 17.3) görərik ki, onun ərimə və qaynama temperaturuna uyğun gələn nöqtələr səlis əyridən kənarda qalır.



Şəkil 17.3. Suyun və onun analoqlarının ərimə və qaynama temperaturları

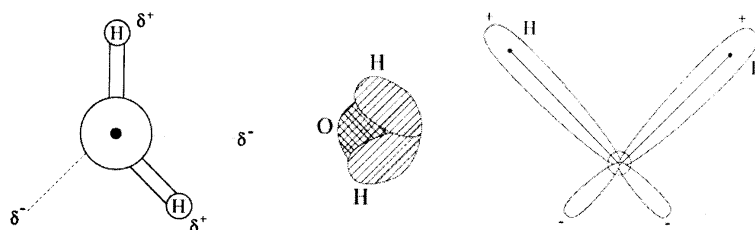


Şəkil 17.4. Su molekulunda yüklərin paylanması.

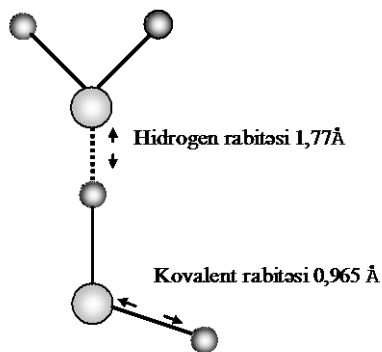
Əgər ümumi qanunauyğunluqlar onun üçün ödənsə idi, onda su -100°C -də donar, -76°C -də isə qaynayırdı. Bu nəticələr onu göstərir ki, su molekulları arasında başqa hidridlərin molekulları arasında olmayan xüsusi növ rabitələr yaranır ki, bunları da *hidrogen rabitələri* adlandırmaq qəbul edilmişdir.

Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsi onlarda elektron sıxlığının özünəməxsus paylanması nəticəsində meydana çıxır. Su molekullarının bir-birini güclü cəzb etməsi hər bir su molekulunun quruluşu ilə bağlıdır (şəkil 17.4). Su molekulunun həndəsi quruluşu geniş tədqiq olunmuşdur və çox

Su molekulunun bütövlükdə elektroneytral olmasına baxmayaraq müsbət və mənfi yüklərin mərkəzləri fəzada bir-birinə nisbətən sürüşmüş olurlar və bu da molekulda sabit dipol momentinin yaranmasına səbəb olur. Su molekulunda O-H rabitəsinin uzunluğu 0,1 nm, hidrogen atomlarının nüvələri arasındakı məsafə isə 0,15nm-dir. Oksigen atomunda atom orbitalarının hibridləşməsi nəticəsində $\angle\text{HOH}$ valent bucağı $104,5^\circ$ olub tetraedrik ($109^\circ 28'$) bucağa yaxındır. Qeyd olunduğu kimi, OH rabitələrini əmələ gətirən elektronlar oksigen atomuna doğru sürüşmüşlər və nəticədə hidrogen atomları müsbət effektiv yükə malik olurlar (şəkil 17.5).



Su molekulunda hidrogen atomu oksigen atomu ilə kovalent rabitə əmələ gətirir və bu rabitənin enerjisi ~470 kkal/mol tərtibindədir. Lakin həmin hidrogen atomu, digər qonşu su molekulunun oksigen atomu ilə də qarşılıqlı təsirdə olur. Bu rabitənin bir hissəsi, ~90%-i elektrostatik, digər hissəsi (~10%) isə kovalent olur. Hidrogen rabitəsinin enerjisi fiziki qarşılıqlı təsirlərin (Van-der-Vaals, dispersiya və s.) enerjisindən bir tərtib böyük, kimyəvi qarşılıqlı təsirlərin enerjisindən isə 1÷2 tərtib kiçik olub, 5÷10 kkal/mol intervalında dəyişir. Su molekulaları kəsilməz xaosik istilik hərəkətində olduqlarından hidrogen rabitələri daim qırılır və yenidən yaranırlar. Hidrogen rabitəsinin yaranma müddəti 1÷20 psan, qırılmış rabitənin yaşama müddəti isə ~0,1 psan olur. Bunun hesabına su çox böyük özlülüyə malik olmayıb, müəyyən axıcılığa malikdir.



● — Изопрен
 ● — Оксиген

46

Qeyd edək ki, kristal suda-buzda hidrogen rabitələrinin yönəlməsi fəzada fiksə olunur (şəkil 17.7).

Hidrogen rabitəsinin enerjisi, yəni bir rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerji ($4\div 5$ kkal/mol) kovalent OH rabitəsinin enerjisindən çox kiçik olmasına baxmayaraq, hidrogen rabitələrinin çox sayda olması suyun dayanıqlı quruluşa malik olmasını təmin edir. Maksimal elektrostatik cazibə enerjisinə uyğun olan oriyentasiya zamanı sistem maksimal möhkəmliyə malik olur. Başqa sözlə, hidrogen rabitəsi müəyyən istiqamətlənmə ilə xarakterizə olunur. Buna misal olaraq güclü və zəif olan iki cür oriyentasiyalanmış (yönəlmiş) hidrogen rabitələrini göstərmək olar.

Hidrogen rabitəsinin yuxarıda qeyd olunan xassəsi onun vasitəsi ilə birləşmiş molekulları və ya qrupları müəyyən oriyentasiya vəziyyətində saxlamağa imkan verir. Hidrogen rabitələrinin məhz bu xassəsi çoxlu sayda hidrogen rabitələrinə malik olan zülal və nuklein turşularının molekullarına xas olan fəza quruluşlarının stabilliyini təmin edir.

Mövzu № 4. Bioloji sistemlərin dielektrik xassələri. Dielektrik spektroskopiyası metodu. Dielektrik nüfuzluğu. Polyarəşmə əmsalı. Elektron, atom və dipol polyarizasiyaları. Onların bioloji sistemlərin strukturu ilə əlaqəsi.

Dielektriklərin polyarizəlməsi

Polimerlərin əksəriyyəti dielektrik maddələr olduğundan ümumiyyətlə dielektriklərin xassələrinin, xüsusən də polyarizəlməsini öyrənmək çox vacibdir.

Metallardan və yarımkəçiricilərdən fərqli olaraq dielektriklərdə elektronların valent zonasından keçirici zonaya keçməsi üçün daha çox enerji tələb olunur. Ona görə də dielektriklər adi hallarda cərəyanı keçirmirlər və onlar əsasən izolyator olurlar.

Dielektriklərin öyrənilməsi iki əsas istiqamətdə gedir. Birinci istiqamətdə verilmiş dielektrik üçün elektrostatika və elektrodinamika qanunlarının köməyi ilə elektrik sahəsinin və cərəyanın sıxlığının mühitdə paylanması, dielektriklərin dəşilməsi və s. məsələlər, ikinci istiqamətdə isə dielektriklərin elektrik möhkəmliyini pozmayan, nisbətən kiçik elektrik sahələrinin təsiri ilə onlarda baş verən proseslər öyrənilir. Bu proseslər dielektriklərin tərkibi, onları təşkil edən atom və molekulların quruluşu, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri, başqa sözlə desək, maddənin quruluşu ilə sıx bağlıdır.

Dielektriki elektrik sahəsinə gətirdikdə onu təşkil edən hissəciklərdə (atomlarda, molekullarda, ionlarda) olan müsbət yüklər sahə istiqamətində, mənfi yüklər isə sahənin əks istiqamətində hərəkət edərək dipol əmələ gətirirlər. Əgər dielektrikin özündə dipollar varsa (polyar molekullar) onda həmin dipollar xarici sahə istiqamətinə yönəliirlər. Dipolların yönəlməsi dielektrikdə oxu sahə istiqamətində olan yeni dipolların əmələ gəlməsinə ekvivalentdir. Hər bir belə dipolun dipol momenti polyar molekulun dipol momentinin xarici sahə istiqamətindəki proyeksiyasına bərabərdir. Beləliklə, dielektrikin polyarizəlməsi elektrik sahəsinin təsiri ilə vahid həcmdə əmələ gələn dipol momentlərinin cəmi ilə, yəni dielektrikin elektrik momenti və ya dipol momenti ilə ($\vec{P}$) xarakterizə etmək olar

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i \quad (4.1)$$

Burada $\vec{p}_i$ - sahənin təsiri ilə əmələ gəlmiş elementar dipol momenti, n isə vahid həcmdə olan dipolların sayıdır. Bütün dipol momentləri sahə istiqamətində yönəldikləri üçün (4.1) vektorial cəmini skalyar cəmlə əvəz etmək olar:

$$P = pn \quad (4.2)$$

Məlumdur ki, P kəmiyyətini təcrübədən tapıla bilən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək mümkündür. Digər tərəfdən, həcmnin elektrik momentinin qiymətini sahənin təsiri ilə əmələ gələn dipol momentlərini bilməklə də hesablamaq olar ki, bunlar da dielektrikin molekulyar sabitləri ilə əlaqədardır. Beləliklə də, dielektrikin molekulyar sabitlərini təcrübədə ölçülən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək olar.

§4.1. Elektron polyarizəlməsi

Yüklərin (elektronların, ionların) sürüşməsi hesabına polyarizəlmə bütün dielektriklər üçün ümumi xassə kimi götürülə bilər. Əgər hər hansı atom və ya ion elektrik sahəsinə gətirilərsə, onda elektronlar sahənin əksinə, nüvə isə sahə istiqamətinə sürüşür və bu zaman dipol momenti yaranır. Bu dipol momenti induksiya olunmuş dipol momenti, polyarizəlmə isə elektron polyarizəlməsi və ya elektron buludlarının sürüşmə polyarizəlməsi adlanır. Əgər atomda elektron nüvəyə elastiklik qüvvəsi ilə bağlıdırsa, onda orbitə perpendikulyar sahənin təsiri nəticəsində x qədər sürüşsə o,

$$Kx = eE \quad (4.3)$$

şerti ilə müəyyən olunan yeni tarazlıq halına gələcəkdir. Burada k -elastiklik əmsalı, e -elektronun yükü, E -elektrik sahəsinin intensivliyidir. Bu zaman

$$\mu = e \cdot x \quad (4.4)$$

dipol momenti əmələ gəlir. Tarazlıq halında sürüşmənin

$$x = \frac{eE}{k} \quad (4.5)$$

qiymətini nəzərə alsaq

$$\mu = \frac{e^2}{k} \cdot E = \alpha E \quad (4.6)$$

olar. İnduksiya olunmuş dipol momenti ilə sahənin intensivliyi arasındakı mütənasiblik əmsalı

$$\alpha = \frac{e^2}{k} \quad (4.7)$$

polyarizəlmə əmsalı adlanır.

Elektronun kiçik yerdəyişmələrində onu geri qaytaran qüvvənin doğrudan da kvazielastiklik qüvvəsi ($f=kx$) olduğunu ən sadə atom olan hidrogen atomu misalında göstərmək olar (şəkil 4.1). Göründüyü kimi, elektronu geri qaytaran qüvvə elektronla nüvənin qarşılıqlı cazibə qüvvəsinin sahə istiqamətindəki proyeksiyasına bərabərdir:

$$f = f_0 \cdot \sin \beta = \frac{e^2}{r^2 + x^2} \cdot \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}} = \frac{e^2 x}{(r^2 + x^2)^{3/2}} \quad (4.8)$$

Burada r -orbitin radiusudur.

Əgər $x \ll r$ olarsa, onda

$$f = \frac{e^2}{r^3} \cdot x = kx \quad (4.9)$$

yazmaq olar. Burada

$$k = \frac{e^2}{r^3} \quad (4.10)$$

sabit kəmiyyət olub, kvazielastiklik əmsalı adlanır.

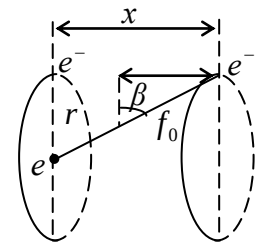
k -nın (4.10) qiymətini polyarizəlmə əmsalının (4.7) düsturunda yazsaq

$$\alpha = \frac{e^2}{k} = r^3 \quad (4.11)$$

olar.

Hidrogen atomunun birinci orbitinin radiusu $\approx 0,5 \cdot 10^{-8}$ sm tərtibində olduğundan polyarizəlmə əmsalı $\alpha = 0,125 \cdot 10^{-24}$ sm³ tərtibində olar.

Beləliklə, atomun polyarizəlmə əmsalı onun elektron orbitinin radiusunun kubu ilə xarakterizə olunur, yəni elektron nüvədən uzaq olduqca, onun nüvə ilə qarşılıqlı cazibə qüvvəsi az olar, o, xarici sahə tərəfindən daha çox sürüşməyə məruz qalar və nəticədə atom daha çox polyarlaşır. Deməli, ən çox polyarizəlmə elektronlar nüvə tərəfindən ən az cəzb olunan valent elektronları olur. Deyilənləri nəzərə alsaq, Mendeleyev cədvəlində sütun boyu aşağıya doğru atomların polyarizəlmə əmsalı iki səbəbdən artır: bir tərəfdən elektronların sayının, digər tərəfdən isə orbitlərin radiusunun böyüməsi sayəsində artır, lakin sətir boyu, yəni soldan sağa getdikcə başqa mənzərə alınır: bir tərəfdən elektronların sayı artır (α -artır), digər tərəfdən isə orbit kiçilir və bu da polyarizəlmə əmsalının azalmasına səbəb olur. Deyilənlərin düzgün olmasına parlaq misal karbon və azot atomlarının eyni polyarizəlmə əmsalına malik olmalarıdır. Aydın ki, buna səbəb yuxarıda göstərilən iki effektin bir-birini kompensasiya etməsidir.



Şəkil 4.1

§4.2. İon sürüşməsi polyarizəlməsi

Ümumiyyətlə, ion sürüşməsi polyarizəlməsi müxtəlif adlı ionların bir-birinə nəzərən sürüşməsi zamanı meydana çıxır. Bu növ polyarizəlməni iki müxtəlif adlı ionlardan ibarət olan molekul misalında daha yaxşı araşdırmaq olar. Molekulda hissəciklərin arasındakı qarşılıqlı təsirləri mürəkkəb xarakter daşıyırlar. Burada iki limit halı mövcud ola bilər. Birinci halda elektron buludunun çox hissəsi bir atomdan digər atoma keçir və bunun nəticəsində iki müxtəlif adlı ionlar əmələ gəlir. İonların arasında qarşılıqlı cazibə qüvvəsi, elektronların arasında isə itələmə qüvvələri yaranır. Bu zaman qalan qüvvələr (Van-der-Vaals və s.) çox kiçik olduğundan onları nəzərə almamaq olar. Bu cür kimyəvi rabitə heteropolyar (ion) rabitə adlanır. Digər halda isə atomların elektronları kollektivləşir və homopolyar rabitə yaranır.

İonların elektron örtüklərinin bir-birini itələmə enerjisi aşağıdakı funksiya ilə xarakterizə olunur.

$$U = \frac{b}{r^n} \quad (4.12)$$

Burada r -ionların mərkəzləri arasındakı məsafə, n -qarşılıqlı təsirin təbiətindən asılı olaraq 7-11 arasında dəyişən ədəddir, b -sabitdir.

Heteropolyar molekulda ionlar arasındakı Kulon cazibə qüvvəsi ilə elektron örtükləri arasında itələmə qüvvələrinin bərabərliyi molekulda tarazlıq vəziyyəti yaradır:

$$\frac{q^2}{a^2} = -\frac{n \cdot b}{a^{n+1}} \quad (4.13)$$

burada a -ionlar arasındakı məsafənin tarazlıq halındakı qiyməti, q -ionun yüküdür. Bu cür heteropolyar molekulu xarici elektrik sahəsinə gətirsək, hər iona qE qüvvəsi təsir edərək onları bir-birindən uzaqlaşdırar və induksiya dipol momenti yaranar. Əgər sahə molekulun oxu istiqamətində yönələr, onda tarazlıq şərti üçün (4.13)-dən ($b = \frac{q^2 a^{n-1}}{n}$ olduğunu nəzərə alsaq)

$$\frac{q^2}{r^2} + \frac{q^2 a^{n-1}}{r^{n+1}} + qE = 0 \quad (4.14)$$

tənliyini alırıq. Burada r - sahə olduqda ionların mərkəzləri arasındakı məsafədir.

Sahənin təsiri altında hər bir ion öz yerini Δr məsafəsi qədər dəyişir. Onda ionların mərkəzləri arasındakı məsafə $2\Delta r$ qədər artır. Kiçik sahələrdə bu yerdəyişmə ionlar arasındakı məsafədən xeyli kiçik olur ($2\Delta r \ll r$). Bu zaman yaranan induksiya dipol momenti

$$P = 2q\Delta r \quad (4.15)$$

kimi təyin olunur.

Sonra

$$qE = k\Delta r \quad (4.16)$$

Tarazlıq şərtindən Δr -i tapıb (4.15)-də yerinə yazsaq

$$P = \frac{2q^2 E}{k} \quad (4.17)$$

alırıq. Buradan isə $P = \alpha E$ olduğunu nəzərə alsaq polyarizəlmə əmsalı α üçün

$$\alpha = \frac{P}{E} = \frac{2q^2}{k} \quad (4.18)$$

ifadəsini alırıq.

Elastiklik əmsalı k -nın qiymətini isə sahənin təsiri ilə ionların kiçik Δr sürüşməsi hesabına onların qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisinin ($\Delta r \rightarrow 0$) olduqda dəyişməsindən tapmaq olar:

$$U(r + 2\Delta r) - U(r) = \frac{k(\Delta r)^2}{2} + \frac{k(\Delta r)^2}{2} \quad (4.19)$$

Bu tənliyi Δr -ə görə 2 dəfə diferensiallayaraq k -nın qiymətini tapa bilərik:

$$k = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(r + 2\Delta r)}{\partial (\Delta r)^2} \Big|_{\Delta r \rightarrow 0} \quad (4.20)$$

Elastiklik əmsalının bu qiymətini polyarizəlmə əmsalının (4.18) ifadəsində yerinə yazsaq

$$\alpha = \frac{4q^2}{\frac{\partial^2 U(r + 2\Delta r)}{\partial (\Delta r)^2} \Big|_{\Delta r \rightarrow 0}} \quad (4.21)$$

alırıq.

Beləliklə, potensial enerjinin koordinatdan asılılığını bilməklə ion yerdəyişməsi polyarizəlmə əmsalını (4.21) düsturuna əsasən tapa bilərik. Verilmiş konkret molekul üçün yuxarıda göstərilən əməliyyatları yerinə yetirsək və $\Delta r=0$ olduqda, $r=a$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\alpha = \frac{a^3}{n-1} \quad (4.22)$$

olar. İonlar arasında məsafəni onların radiuslarının cəmi kimi götürsək

$$\alpha = \frac{(r_1 + r_2)^3}{n-1} \quad (4.23)$$

alırıq.

Buradan görünür ki, ion yerdəyişməsi polyarizəlməsi də elektron yerdəyişməsi polyarizəlməsi tərtibindədir.

§4.3. Bir-biri ilə elastik rabitədə olan polyar molekulaların polyarizəlməsi

Sabit dipol momentləri (P_0) olan polyar molekulalar xarici elektrik sahəsinin təsiri altında sahə istiqamətində yönəlməyə çalışdıqda molekulaların istilik hərəkəti bu yönəlməyə mane olur. Bir sıra hallarda (bəzi bərk dielektrlərdə) polyar molekulalar bir-biri ilə kvazielastiki qüvvələr ilə sıx bağlı olurlar və onlar xarici sahəyə gətirildikdə çox kiçik bucaq qədər dönərək qismən polyarlaşmış olurlar (şəkil 4.2). Fərz edək ki, polyar molekulalar sahə olmadıqda ətraf molekulalarla kvazielastiki qüvvələrlə rabitə nəticəsində müəyyən oriyentasiyaya malikdir və bu oriyentasiya xarici sahə ilə θ bucağı əmələ gətirir. Vahid yükə təsir edən F -qüvvəsi hər hansı daxili sahənin intensivliyini xarakterizə edir. Onda xarici sahə olmadıqda bərkidilmiş polyar molekulun potensial enerjisi

$$U_0 = (-P_0 \cdot F) = -P_0 \cdot F \cos \theta \quad (1)$$

olar. Burada dipolun oxu ilə F qüvvəsinin arasında qalan bucaq sıfır bərabərdir. Xarici sahə dipola təsir edərək fırlanma momenti yaradır və molekulu öz istiqamətinə döndərir. Xarici bircinsli E sahəsində polyar molekula təsir edən fırladıcı moment elektrostatikadan məlum olduğu kimi

$$M = P_0 E \sin(\theta) \quad (4.25)$$

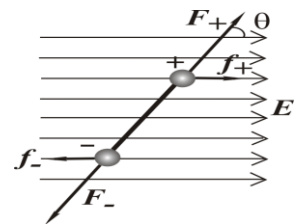
olar. Xarici sahənin fırlanma momenti kvazielastiki qüvvənin tərsinə fırlanma momentinə bərabər olduqda molekul tarazlıqda olar. Tutaq ki, tarazlıq halı dipolun θ_1 bucağı qədər fırlanmasına uyğun gəlir (şəkil 4.3). Onda tarazlıq şərti

$$P_0 \cdot F \sin \theta_1 = P_0 E \sin(\theta - \theta_1) \quad (4.26)$$

kimi olar. Buradan

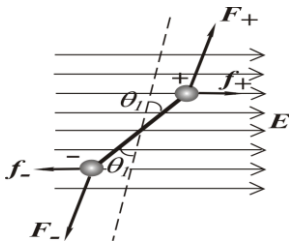
$$\sin \theta_1 = \frac{E}{F} \sin(\theta - \theta_1) \quad (4.27)$$

alırıq. Əgər polyar molekulun möhkəm bərkidildiyini qəbul etsək, yəni $\theta_1 \ll \theta$ olarsa (4.27)-dən



Şəkil 4.2

$$\sin \theta_1 = \frac{E}{F} \sin \theta \quad (4.28)$$



Şəkil 4.3

alarıq.

Polyar molekulun θ_1 bucağı qədər dönməsi sahə istiqamətində müəyyən dipol momentinin əmələ gəlməsinə ekvivalentdir. Doğrudan da, molekul dönməyə qədər onun dipol momentinin sahə istiqamətində proyeksiyası $P_0 \cos \theta$ idisə, döndükdən sonra $P_0 \cos(\theta - \theta_1)$ olacaqdır.

Onda induksiya olunan dipol momenti

$$\begin{aligned} P &= P_0 \cos(\theta - \theta_1) - P_0 \cdot \cos \theta = \\ &= P_0 \cdot \cos \theta \cdot \cos \theta_1 + P_0 \sin \theta \cdot \sin \theta_1 - P_0 \cos \theta \end{aligned} \quad (4.29)$$

və ya

$$P = -2P_0 \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \cdot \cos \theta + P_0 \sin \theta \cdot \sin \theta_1 \quad (4.30)$$

olar. Burada $\theta_1 \ll \theta$ olduğunu nəzərə alsaq

$$P = P_0 \sin \theta \sin \theta_1 \quad (4.31)$$

olar. Alınan ifadədə (4.28) qiymətini yazsaq

$$P = \frac{P_0 \sin^2 \theta}{F} E \quad (4.32)$$

və ya

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \theta}{P_0 \cdot F} E \quad (4.33)$$

alarıq.

Digər tərəfdən $P_0 F = |u_0|$ olduğundan

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \theta}{|u_0|} E \quad (4.34)$$

olar və nəhayət, bağlı polyar molekulun polyarizəlmə əmsalı

$$\alpha_p = \frac{P}{E} = \frac{P_0^2 \cdot \sin^2 \theta}{|u_0|} \quad (4.35)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.

Beləliklə, bu növ polyarizəlmə sahənin kvazi elastiklik qüvvəsi ilə əmələ gətirdiyi bucaqdan asılıdır. Maksimal polyarizəlmə (maksimal dönmə) onların F və E vektorlarının bir-birinə perpendikulyar olduğu halda ($\sin \theta = 1$) baş verir:

$$\alpha_{p_{\max}} = \frac{P_0^2}{|u_0|} \quad (4.36)$$

Dediklərimizi 1 sm^3 -də n sayda dipol olan cismə tətbiq etsək və hesab etsək ki, xarici sahə x oxu boyunca yönəlib, onda $2n/3$ sayda molekul sahənin təsirinə məruz qalmış olar. Onda vahid həcmə elektrik momenti

$$P = \frac{2}{3} n \alpha_{\max} \cdot E = \frac{2}{3} \frac{P_0^2}{|u_0|} n \cdot E \quad (4.37)$$

olar.

Beləliklə, elastiklik qüvvəsi ilə bir-birinə bağlı olan polyar molekulaların polyarlaşma əmsalı nəinki hər bir molekulun dipol momentindən, eyni zamanda molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisindən də asılıdır.

§4.4. İstilik hərəkətindən asılı olan polyarizəlmə

İstənilən dielektrikdə müəyyən miqdarda yüklü zərrəciklər vardır ki, onlar ətraf hissəciklərlə

çox zəif əlaqədə olurlar. Onlar xaotik istilik hərəkəti nəticəsində müəyyən məsafələr qət edirlər ki, bu məsafələr bəzən hissəciklərin ölçülərindən böyük olur. Belə dielektriklər xarici elektrik sahəsinə gətirildikdə onların xaotik hərəkətləri qismən nizamlanır (istiqamətlənir). Nəticədə elektrik yükləri asimmetrik paylanaraq dielektrikdə müəyyən elektrik momenti yaradırlar və dielektrik polyarizə olunur. Bu polyarizə olınmanın elektrik sahəsi vasitəsilə yaranmasına baxmayaraq o, eyni zamanda hissəciklərin istilik hərəkətindən də asılı olur. Belə hissəciklərə dielektrik daxilində cismən sərbəst olan polyar molekulları, polyar radikalları və nəhayət, ayrı-ayrı ionları misal göstərmək olar. Polyar molekulların oriyentasiyası istilik oriyentasiya polyarizə olınması ionların hərəkəti zamanı yaranan polyarizə olınma isə istilik ion polyarizə olınması adlanır. İstilik hərəkəti ilə bağlı müxtəlif polyarizə olınmalar ümumi qanunauyğunluqlara malikdirlər. Ona görə də əvvəlcə istilik ion polyarizə olınmasına baxaq və sonra onu başqa növ istilik polyarizə olınmasına tətbiq edək.

§4.5. İstilik ion polyarizə olınması

Fərz edək ki, dielektrik ya ionlardan təşkil olunub ya da özündə ionlar saxlayır. Bu ionlar ətraf hissəciklərlə (ion və ya molekullar) əhatə olunduğundan onların hərəkəti qismən məhduddur. Onda hər bir ion özünün minimum enerjisinə uyğun vəziyyətində (şəkil 4.4) olur. Tutaq ki, ion digər 2 tarazlıq vəziyyətində də ola bilər. İon 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə və ya tərsinə keçmək üçün potensial çəpərin U hündürlüyü qədər enerji əldə etməlidir. İonun bu iki vəziyyətin birindən digərinə keçid ehtimalı potensial enerjinin yerli maksimumundan və istilik hərəkətindən (temperaturdan) asılıdır. İonların istilik hərəkəti bərkidilmiş halda rəqsi hərəkətdən və digər bərkidilmiş hala keçməkdən ibarətdir. İonların içərisində 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə yalnız enerjisi U -ya bərabər və ya ondan böyük olanları keçə bilər. İonun enerjisinin $E \geq U$ olması ehtimalı Bolsman statistikasına görə

$$e^{-\frac{U}{kT}} \quad (4.38)$$

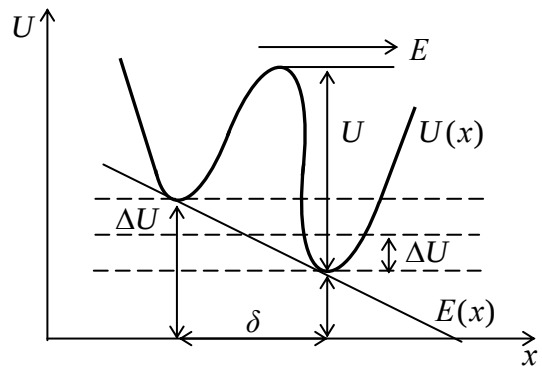
kəmiyyəti ilə müəyyən olunur. Burada U -potensial çəpərin hündürlüyü, k -Bolsman sabiti, T -mütləq temperaturudur. Bərkidilmiş halda, yəni 1 və 2 vəziyyətlərində ionun rəqs tezliyinin (ν) qiyməti onun öz ətrafı ilə elastiki rəqsi ilə təyin olunur. Heç bir xarici qüvvə olmadıqda ionun 1 vəziyyətdən 2 vəziyyətinə və tərsinə keçmə ehtimalları eyni olur. 1sm^3 -dəki ionların sayını n_0 ilə işarə etsək, onda 1saniyədə vahid həcmdə verilmiş istiqamətdə keçən ionların sayı

$$n = \frac{n_0}{6} v e^{-\frac{U}{kT}} \quad (4.39)$$

olar. Burada $n_0/6 - x$ oxunun müsbət istiqamətində hərəkət edən (rəqs edən) ionların sayı,

$\frac{n_0}{6} \cdot \nu - U$ potensial çəpərini keçmək üçün edilən

cəhdlərin sayı, n isə 1sm^3 -də 1 saniyə ərzində 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə keçən ionların sayıdır. Çünki, 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə yalnız elə ionlar keçə bilər ki, onların enerjisi ya U -ya bərabər, ya da ondan böyük olsun. Sahə olmadıqda vahid həcmdə 1 saniyədə 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə keçən ionların sayı əks istiqamətdə keçən ionların sayına bərabər olur. İonların xaotik istilik hərəkətləri nəticəsində bütün istiqamətlər bir-birinə ekvivalentdirlər. Bu halda yüklər (ionlar) dielektrikdə bərabər paylanırlar. Əgər dielektriki xarici bircinsli E elektrik sahəsinə gətirsək, mənzərə kəskin dəyişər.

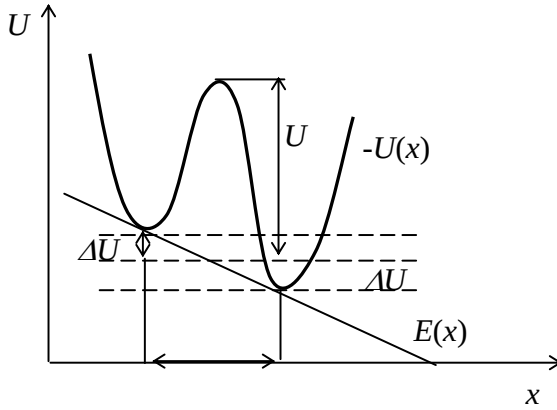


Şəkil 4.4

Fərz edək ki, sahə x oxu istiqamətindədir. Sahə bircinsli olduğu üçün ionun sahədə potensial enerjisi məsafədən xətti asılı olacaqdır (şəkil 4.5). İonun yekun potensial enerjisinin məsafədən asılılığı bu iki əyrinin cəmi olacaqdır (şəkil 4.5). Göründüyü kimi sahənin təsiri ilə ionun 1

vəziyyətindən 2 vəziyyətinə keçməsi üçün lazım olan enerji ΔU qədər azalır, əks istiqamətdə keçməsi üçün isə lazım olan enerji ΔU qədər artır. Birinci halda potensial çəpərin hündürlüyü $U - \Delta U$, ikinci halda isə $U + \Delta U$ olacaq. Burada ΔU -sahənin təsiri ilə δ məsafəsində potensial enerjinin dəyişməsidir. İonun yükü q olsa, onda

$$\Delta U = \frac{qE\delta}{2} \quad (4.40)$$



Şək. 4.5

olar. Hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 1 vəziyyətində olan ionların sayının azalmasını və ya 2 vəziyyətində olan ionların sayının artmasını xarakterizə edən Δn -ə görə qurulmuş diferensial tənliyin həlli

$$\Delta n = c \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{n_0 \cdot \Delta U}{6kT} \quad (4.41)$$

ifadəsinə gətirir. Burada c -sabitdir və $t=0$, $\Delta n=0$ olan halda

$$c = -\frac{n_0 \Delta U}{6kT} \quad (4.42)$$

olur. Bundan başqa, (4.41)-də

$$\tau = \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{2\nu} \quad (4.43)$$

işarə edilmişdir.

Beləliklə,

$$\Delta n = \frac{n_0 \Delta U}{6kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) = \frac{n_0 q E \delta}{12kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (4.44)$$

alırıq.

Tarazlıq halında ($t \rightarrow \infty$)

$$\Delta n = \frac{n_0 q E \delta}{12kT} \quad (4.45)$$

olur. Yuxarıdakı ifadələrdə τ kəmiyyəti (4.44) relaksasiya müddəti adlanır və sahənin təsiri altında Δn -in artma sürətini göstərir.

Beləliklə, elektrik sahəsi yüklərin simmetrik paylanmasına gətirir. Burada ionun elektrik sahəsində qazandığı enerji onun bərkidilmiş yerindən qopmasına kifayət etməsə belə, bu cür asimetriya yaranır, çünki ionların aktivləşməsi istilik hərəkəti nəticəsində baş verir, elektrik sahəsi isə ionların bir haldan digər hala keçməsinə istiqamətləndirir.

(4.45) düsturundan istifadə etməklə vahid həcmdəki elektrik momentini hesablayaq. Bu zaman $\Delta U \ll kT$ olduğunu nəzərə alacağıq. 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə keçmiş hər bir ion $q\delta$ dipol

momenti yaradır. Onda vahid həcmdə yaranan elektrik momenti

$$P = \Delta n \cdot q\delta = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{12kT} E \quad (4.46)$$

olar.

Buradan istilik ion polyarizəlmə üçün polyarlaşma əmsalı

$$\alpha_T = \frac{P}{n_0 \cdot E} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT} \quad (4.47)$$

kimi təyin olunur.

Göründüyü kimi, temperatur artdıqca P və α_T -azalır, yəni istilik hərəkəti ionların nizamlı (istiqamətli) hərəkətinə mane olur.

§4.6. İstilik oriyentasiyası polyarizəlməsi

Əvvəlki paraqrafda (4.3) biz bir-biri ilə elastiklik qüvvəsi ilə bağlı olan polyar molekulların xarici sahədə oriyentasiya polyarizəlməsinə baxdıq. İndi isə bir-biri ilə ya bağlı olmayan, ya da ki, çox zəif bağlı olan sərbəst polyar molekulların sahənin təsiri ilə oriyentasiyasına baxaq.

Sahə olmadıqda "sərbəst" polyar molekullar xaotik paylanırlar və onların hər üç perpendikulyar ox istiqamətində olması ehtimalları eynidir. İstilik hərəkəti nəticəsində molekullar öz əhatələrindən aralanaraq başqa tarazlıq halına keçirlər. Bu xaotik proses molekulların paylanması heç bir nizam yaratmır, hər bir ox (x, y, z) istiqamətində vahid həcmdə hər an molekulların ümumi sayının $1/3$ -i olur. Xarici sahənin qoşulması polyar molekulların oxlar boyunca xaotik paylanmasına asimmetriklik gətirir. Sonrakı proseslər istilik ion polyarizasiya prosesinə oxşar olur. "Sərbəst" ion irəliləmə hərəkəti edərək bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçir. "Bağlı" polyar molekul isə fırlanma hərəkəti edərək bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçir. Sahənin təsiri isə onun istiqamətinə döən polyar molekulların sayını artırır, əks istiqamətdə döənələrin sayını isə azaldır. Tarazlıq yarandıqda sahə istiqamətində olan dipolların sayı daha çox olur. Bu isə dielektrikdə müəyyən miqdarda elektrik momentinin yaranmasına gətirir. Əvvəlki paraqrafdakı mülahizələrdən istifadə edərək sahə istiqamətində yönələn artıq dipolların Δn sayını tapmaq olar

$$\Delta n = \frac{n_0 \Delta U}{6kT} = \frac{n_0 \cdot P_0 E}{6kT} \quad (4.48)$$

Burada P_0 -1 molekulun dipol momentidir. Belə halda elektrik momentinin kompensə olunmayan hissəsi sahə istiqamətində olan dipolların sayı ilə sahənin əksinə yönəlmiş dipolları sayı arasındakı fərqlə, yəni Δn -in iki misli ilə müəyyən olunacaq

$$P = 2 \cdot \Delta n \cdot P_0 = 2(n_2 - n_1)P_0 = \frac{n_0 P_0^2}{3kT} E \quad (4.49)$$

Onda 1 molekulun payına düşən dipol momentinin sahə istiqamətində proyeksiyası

$$\bar{P} = \frac{P}{n_0} = \frac{P_0^2}{3kT} \cdot E \quad (4.50)$$

ona uyğun polyarizəlmə əmsalı isə

$$\alpha_{P,T} = \frac{\bar{P}}{E} = \frac{P_0^2}{3kT} \quad (4.51)$$

olar.

Beləliklə, istilik hərəkəti ilə bağlı iki növ sadə polyarizəlmə təxminən eyni qayda ilə hesablanır. Hər iki halda vahid həcmdəki elektrik momenti temperatur artdıqca azalır. Hər iki halda tarazlıq vəziyyətləri arasındakı potensial çəpər (U) elektrik momentlərinin ifadəsinə daxil olmur. Bunun səbəbi, deyildiyi kimi, ondan ibarətdir ki, hissəciyin tarazlıq halından çıxarılması istilik hərəkəti enerjisi hesabına olur. Sahənin gördüyü iş hissəciyi stasionar halda bərkidilmiş vəziyyətdən qoparmağa kifayət etmir. Potensial çəpərin hündürlüyü isə yalnız polyarizəlmənin

qərarlaşması zamanını, yəni relaksasiya müddətini müəyyənləşdirir ($\tau = e^{\frac{U}{kT}} / 2\nu$).

§4.7. Dielektriklərin polyarizəlmənin və dielektrik nüfuzluğu

Yuxarıda göstəriləyi kimi, dielektrikin P elektrik momentini (polarizəlmə vektorunu) təcrübədən tapıla bilən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək olar. Digər tərəfdən, dielektrikin elektrik momenti müxtəlif növ polyarizəlmələr hesabına yaranan dipol momentlərinin cəmi kimi də hesablanı bilər. Bu dipol momentləri isə dielektriklərin molekulyar sabitləri ilə əlaqədardır. Beləliklə, polyarizəlmələri öyrənməklə dielektrikin molekulyar sabitlərini təcrübədə ölçülə bilən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək olar. Əvvəlki paraqraflardan göründüyü kimi polyarizəlmənin sadə növlərini əsasən iki sinfə temperaturdan asılı olmayan sürüşmə polyarizəlməsinə və bir-biri ilə rəhbətə olan hissəciklərin temperaturdan asılı olan yerdəyişmə polyarizəlməsinə bölmək olar. Ona görə dielektrikin ümumi elektrik momenti

$$P = n(\alpha_0 + \alpha_1)E \quad (4.52)$$

olar. Burada n – 1sm^3 -da polyarizəlmədə iştirak edən molekulların sayı, E -molekula təsir edən elektrik sahəsinin intensivliyi, α_0 -temperaturdan asılı olmayan sürüşmə polyarizəlməsi, α_1 -temperaturdan asılı olan yerdəyişmə polyarizəlməsi. Öz növbəsində

$$\alpha_0 = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_\mu \quad (4.53)$$

kimi yazıla bilər. Burada α_e -elektron sürüşməsi polyarizəlməsi, α_i -ion sürüşməsi polyarizəlməsi, α_μ -isə elastiklik qüvvələri ilə qarşılıqlı təsirdə olan dipolların sürüşməsi polyarizəlməsidir. Dielektriklərdə əlaqəli dipollar olmazsa $\alpha_\mu=0$ və $\alpha_0=\alpha_e+\alpha_i$ olar. Temperaturdan asılı olan polyarizəlmədə iştirak edən molekulların sayını n_1 , temperaturdan asılı olmayan polyarizəlmədə iştirak edən molekulların sayını isə n_0 -la işarə etsək (adətən $n_1 \ll n_0$ olur) elektrik momenti üçün

$$P = (n_0\alpha_0 + n_1\alpha_1)E \quad (4.54)$$

alırıq.

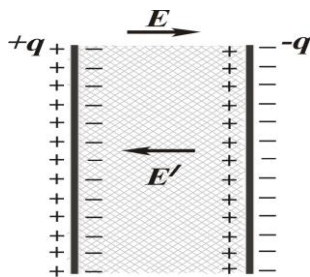
İndi isə çox vacib bir məsələyə – təcrübədə ölçülə bilən dielektrik nüfuzluğunu, elektrik momentini və dielektrikin molekulyar sabitlərini polyarizəlmələrlə əlaqələndirməyə qayıdaq. Kondensatorun lövhələri arasında yaradılmış elektrostatik sahədə dielektrikin özünü necə aparmasına baxaq. Lövhələrdəki yüklərin səthi sıxlıqları $+\sigma$ və $-\sigma$ olarsa vakuumdakı elektrik sahəsinin intensivliyi

$$E = 4\pi\sigma \quad (4.55)$$

kimi təyin olunur. Lövhələr arasındakı potensiallar fərqi (gərginlik) U olduqda

$$U = |E_0| d \quad (4.56)$$

olar, d -lövhələr arasındakı məsafədir. Lövhələr arasındakı fəzanı dielektriklə doldursaq bu potensiallar fərqi U/ϵ_s olar. Burada ϵ_s -dielektrikin statik dielektrik nüfuzluğudur. Onda (4.55) ifadəsində sahə (E), ϵ_s dəfə azalar və



Şəkil 4.6

$$E = \frac{4\pi q}{\epsilon_s} \quad (4.57)$$

olar. Beləliklə, dielektrik nüfuzluğu

$$\epsilon = \frac{E_0}{E} \quad (4.58)$$

olar.

Dielektrik nüfuzluğunun qiymətini kondensatorun tutumunun vakuumdakı və dielektrikdəki qiymətləri ilə əlaqələndirmək olar

$$\epsilon_s = \frac{C}{C_0} \quad (4.59)$$

Burada C_0 və C kondensatorun lövhələri arasında uyğun olaraq vakuum və dielektrik olan haldakı tutumlarıdır. Elektrik sahəsinin dielektrikə təsiri, dielektrikin səthlərinin əks işarəli yüklənməsinə ekvivalentdir ki, bu da kondensatorun tutumunu artırır (şəkil 4.6).

Müsbət yüklənmiş lövhənin yaxınlığında mənfi yüklərin, mənfi yüklənmiş lövhənin yaxınlığında isə müsbət yüklərin toplanması q -yükünü qismən azaldır. (4.55) və (4.56) ifadələrini birgə həll etsək

$$\sigma = q \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s} \quad (4.60)$$

alırıq. Kondensatorun tutumunun artmasının səbəbi dielektrikin elektrik sahəsinin təsiri ilə polyarizəlməsidir. Elektrostatika qanunlarına görə kondensatorun daxilindəki E sahəsi, q yüklərinin yaratdığı E_0 -sahəsi ilə dielektrikdə induksiya olunmuş dipolların yaratdığı $4\pi\vec{P}$ sahəsinin fərqi bərabər olur.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - 4\pi\vec{P} \quad (4.61)$$

$\vec{P}$ - vahid həcmdəki dipol momentlərinin cəmidir, $\vec{D}$ - elektrik induksiya vektoru daxil etsək

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad \text{və} \quad \vec{D} = \varepsilon_s \vec{E} \quad (4.62)$$

olar. Görürük ki, D ilə E - arasındakı mütənasiblik əmsalı statik dielektrik nüfuzluğudur. Vakuumda, polyarizəlmə olmadıqda $D=E$ və $\varepsilon_s=1$ olur. (11) ifadələrindən

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (4.63)$$

alırıq. Bu düstur elektrik sahəsi, dielektrik nüfuzluğu və dielektrikin $\vec{P}$ - polyarizəlməsi arasındakı əlaqəni ifadə edir. Qeyri-polyar molekularda elektrik sahəsinin təsiri ilə hər bir molekulun $\vec{\mu}$ dipol momenti induksiya olunur və bu moment xarici sahənin intensivliyi ilə düz mütənasib olur:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (4.64)$$

Burada α - polyarizəlmə əmsalıdır. Vahid həcmdə (1sm^3) n -molekul olduğunu nəzərə alsaq, $\vec{P}$ elektrik momenti (polarizəlmə vektoru)

$$\vec{P} = n \cdot \vec{\mu} \quad (4.65)$$

olar. Onda (4.63), (4.64), və (4.65) ifadələrindən

$$\vec{P} = n \cdot \vec{\mu} = n \cdot \alpha \vec{E} = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (4.66)$$

və

$$\varepsilon_s = 1 + 4\pi n \alpha \quad (4.67)$$

alaraq. Bu ifadədən görünür ki, sıxlıq və polyarizəlməsi böyük olduqca dielektrik nüfuzluğu böyük olur. Bu tənlik məhdud hallarda tətbiq oluna bilər. Xüsusi halda (4.66) tənliyi seyrəldilmiş qazlara tətbiq oluna bilər. Seyrəldilmiş qazlarda molekullar arasında məsafələr böyükdür və fiksə olunmuş molekul olan yerdə, ətraf molekulların yaratdıqları sahəni nəzərə almamaq olar. Molekullar arasındakı məsafələr kiçildikdə (sıxılmış qazlar və mayələr) molekulların fiksə olunmuş molekul olan yerdə yaratdıqları elektrostatik sahəni nəzərə almamaq olmaz. Belə halda dielektrikə dielektrik nüfuzluğu ε_s olan kəsilməz mühit kimi baxmaq olmaz. Xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə ətraf molekulların yaratdığı elektrostatik sahələr dəyişir, çünki onlar polyarizəlenirlər və ətraf mühitə təsir göstərilir. Nəticədə dielektrikin hər bir molekulu müəyyən lokal və ya effektiv sahənin təsiri altında olur. Lorens effektiv və ya lokal sahənin qiymətinin hesablanması üçün metod təklif etmişdir:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (4.68)$$

burada $\vec{E}$ -xarici sahədir, $\vec{E}_1$ - molekul ətrafında götürülmüş sferanın xaricindəki molekulların fikse olunmuş molekul olan yerdə yaratdığı sahə, $\vec{E}_2$ - isə həmin sferanın daxilindəki molekulların yaratdığı sahə. Müəyyən edilmişdir ki, bir sıra hallarda $\vec{E}_2 = 0$ və

$$\vec{E}_1 = \frac{4}{3}\pi\vec{P} \quad (4.69)$$

olur. Onda

$$\vec{E} = \vec{E} + \frac{4}{3}\pi\vec{P} \quad (4.70)$$

olar. Aydındır ki, dipol momenti lokal sahənin təsiri ilə induksiya olunur. Onda (4.64) əvəzinə

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E}_{lok} = \alpha\left(\vec{E} + \frac{4}{3}\pi\vec{P}\right) \quad (4.71)$$

yazmaq olar.

(4.63), (4.64), və (4.71) tənliklərindən məşhur Klauzius-Massotti tənliyi alınır. Doğrudan da,

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi n}\vec{E} = \alpha\left(\vec{E} + \frac{\varepsilon_s - 1}{3}\vec{E}\right) \quad (4.72)$$

yazaraq

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4}{3}n\pi\alpha \quad (4.73)$$

alarıq. Bu düstur dielektrik nüfuzluğu, molekulun polyarizəlməsi və cismin sıxlığı arasındakı əlaqəni ifadə edir. (4.73) tənliyinin hər iki tərəfini μ/ρ -ya bölsək isə Klauzius-Mosotti tənliyini alarıq:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}N_A\pi\alpha \quad (4.74)$$

Burada N_A -Avoqadro ədədi, M -molyar kütlə, ρ -sıxlıqdır. (4.74) tənliyinin sağ tərəfindəki $\frac{4}{3}N_A \cdot \pi\alpha$ kəmiyyəti molekulyar polərizəlmə adlanır. Bu tənlikdə dielektrik nüfuzluğunun $\varepsilon \approx n^2$ qiymətini yazsaq

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}N_A\pi\alpha \quad (4.75)$$

Lorents-Lorents tənliyini almış oluruq. Klauzius-Mosotti tənliyini qeyri-polyar qazlara, kiçik təzyiqlərdə polyar qazlara ($\varepsilon_s=1$) və qeyri-polyar mayelərə (qarşılıqlı təsirləri nəzərə almasaq) tətbiq etmək olar. Bu tənlik yaxın məsafələrdə dipol momentlərinin yaratdığı böyük E_2 -daxili sahələri olan polyar mayelərə tətbiq oluna bilməz. Elektron və ion (atom) sürüşməsi polyarizəlməsi birlikdə deformasiya polyarizəlməsi adlanır. Onda Klauzius-Mosotti tənliyi aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha_e + \frac{4}{3}\pi N\alpha_a \quad (4.76)$$

Əvvəlki paraqrafdan istilik oriyentasiya polyarizəlməsinin

$$\alpha_{or} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (4.77)$$

ifadəsini nəzərə alsaq

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_{aT} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (4.78)$$

və

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_e + \alpha_{at} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (4.79)$$

olar. Bu düstur Debay tərəfindən alınmışdır.

Beləliklə, (4.78) Debay tənliyi dielektrik nüfuzluğunun nəinki molekulların polyarizəlməsindən, eyni zamanda polyar molekullar üçün dipol momentinin qiymətindən də asılılığını müəyyən edir. İstifadə olunan xarici sahənin tezliyindən asılı olan bu üç polyarizəlmə növlərindən elektron polyarizəlməsi demək olar ki, heç bir ətalətə malik deyil. Elektron buludunun sürüşməsi elə sürətlə baş verir ki, bu sürüşmə tezliyi hətta ultrabənövşəyi dalğaların tezliklərindən belə geri qalmır.

Atom və ya ion sürüşməsi polyarizəlməsi nisbətən çox kiçik sürətlə baş verir və nüvələrin kütlələri böyük olduğundan tezlikləri infraqırmızı dalğalar oblastına düşür. Oriyentasiya polyarizəlməsi daha çox ətalətə malikdir və onun tezlikləri radiodalğalar oblastına uyğun gəlir.

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, qeyri-polyar dielektriklər üçün (4.74) Klauzius-Mosotti tənliyi ilə (4.75) Lorents-Lorens tənlikləri bir-birinə ekvivalent olduğu halda polyar dielektriklər üçün

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{\mu}{\rho} > \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\mu}{\rho} \quad (4.80)$$

bərabərsizliyi doğrudur.

§ 4.8. Polimerlərin elektrik xassələri

Məlum olduğu kimi, maddələr elektrik keçiriciliklərinin (σ) qiymətlərinə görə naqillərə, yarımkəçiricilərə və dielektriklərə (izolyatorlara) bölünürlər. Bəzi bu cür maddələr üçün elektrikkeçiriciliyin aldığı qiymətlər oblastı aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 4.1

Maddə	Xüsusi elektrikkeçiriciliyi σ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$
1. Naqillər	$10^8 \div 10^6$
2. Yarımkəçiricilər	$10^5 \div 10^{-8}$
3. Dielektriklər (izolyatorlar)	$\chi = 10^{-8}$ və daha kiçik

Bir çox yarımkəçirici polimerlərin mövcud olmasına baxmayaraq polimerlər əksər hallarda dielektriklər kimi tətbiq olunurlar. Konkret hallarda hansı polimer dielektrikinə seçilməsi onun geniş tezlik və temperatur intervalındakı dielektrik xassələrindən asılıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer dielektriklərinin elektrik xassələrinin öyrənilməsi onların yalnız texniki tətbiqi üçün deyil, polimerlərin quruluşunun müəyyənəndirilməsi üçün də vacib olan metodlardandır.

Polimerlərin xüsusi həcmi, müqaviməti, elektrik möhkəmliyi (deşilməyə qarşı möhkəmlik), dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkiləri, onların elektrik xassələrini xarakterizə edən əsas parametrlərdir. Xüsusi həcmi elektrikkeçiricilik (xüsusi həcmi müqavimətin tərs qiyməti) sərbəst yüklərin, yəni elektronların və ionların mövcudluğu və onların yürüklüyü ilə əlaqədardır. Polimerlərdə makromolekul ilə kimyəvi rabitədə olmayan yükdaşıyıcılarını onlarda olan kiçikmolekullu qarışıqlar yaradırlar. Polimerlərin elektrikkeçiriciliyi çox kiçikdir. Bu, onunla əlaqədardır ki, ionların polimer zəncirinin manqalarının yürüklüyündən asılı olan yürüklüyü çox kiçikdir. Ona görə də şüşəvari polimerlərin xüsusi həcmi elektrikkeçiriciliyi $10^{-11} \div 10^{-17}$ tərtibində olur.

Temperatur artdıqca polimerlərin xüsusi həcmi elektrikkeçiriciliyi eksponensial olaraq artır

$$\sigma = A e^{\frac{\Delta U}{RT}} \quad (4.81)$$

burada A – temperaturdan zəif asılı olan əmsal, R – universal qaz sabiti, ΔU - aktivləşmə enerjisi.

Polimerin şüşələşmə temperaturundan yüksək temperaturlarda ($T > T_g$) temperatur artdıqca polimer zəncirinin manqalarının yürüklüyünün artması hesabına ionların yürüklüyü artır və elektrik keçiricilik daha kəskin artır. Ona görə də polimerin şüşəvari haldan yüksək elastik hala keçməsi xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığı qrafikinə bucaq əmsalının kəskin dəyişməsi ilə müşayiət olunur.

Elektrik sahəsinin gərginliyinin $10^7 \div 10^8$ V/m qiymətləri oblastında sabit temperaturda gərginliyin artması ilə dielektrik polimerdən keçən cərəyan şiddəti artır və potensiallar fərqi müəyyən qiymətində o, kəskin artaraq dielektrik dəşilməsinə səbəb olur. Dəşilmənin baş verdiyi minimal gərginlik ($E_{deg.}$) dielektrikin elektrik möhkəmliyi adlanır.

Təcrübələr göstərir ki, tərkibində polyar qarışıqlar olan polimerlər yüksək elektrik möhkəmliyinə malik olurlar ($\sim 10^9$ V/m). Polyar qrupları olan polimerlərin elektrik möhkəmliyi daha böyük olur.

Polimerlərdə xarici sahənin təsiri ilə ionlaşa bilən adsorbsiya olunmuş hava və buxarları olduqda onların elektrik möhkəmliyi kəskin azalır.

Polimer dielektrikin dielektrik nüfuzluğu (ϵ') polyarizəlmə prosesi ilə, yəni dielektrik xarici elektrik sahəsinə gətirdikdə vahid həcmdə yaranan elektrik momenti ilə əlaqədardır. Bu elektrik momenti vahid həcmdə olan dipol momentlərinin həndəsi cəminə bərabər olur.

Molekulda müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri bir-birlərinə nəzərən sürüşmüş olduqda onlar dipol əmələ gətirirlər və bu dipol q yükünün onların bu paylanma mərkəzləri arasındakı r məsafəsinə hasilinə bərabər olan dipol momenti ilə xarakterizə olunur (polyar molekul)

$$p = q \cdot r \quad (4.81)$$

Elektrik sahəsi olmadıqda bu dipollar xaotik düzülürlər və yekun elektrik momenti sıfıra bərabər olur. Xarici elektrik sahəsi qoşulduqda dipollar sahə istiqamətinə yönəltməyə çalışırlar və onların potensial enerjisi minimum olur. Bu zaman yekun elektrik momenti sıfırdan fərqli olur və o, oriyentasiya elektrik momenti adlanır.

Dipol momentinə malik olmayan molekulu, yəni qeyri-polyar molekulu xarici sahəyə gətirdikdə yüklərin yerdəyişməsi baş verir, onların paylanmasının simmetriyası pozulur və induksiya olunmuş dipol əmələ gəlir. Hər bir dipolun momenti (m) xarici elektrik sahəsi (E) ilə düz mütənasib olur.

$$m = \alpha E \quad (4.83)$$

Burada α - polyarizəlmə əmsalıdır. Əgər 1 sm^3 həcmdə n - molekul olarsa, vahid həcmdəki tam elektrik momenti

$$Y = n \cdot m = n \cdot \alpha \cdot E \quad (4.84)$$

olar. Belə moment deformasiya dipol momenti adlanır.

Qeyri-polyar dielektrlərdə əsas polyarizəlmə növü deformasiya polyarizəlməsidir. Bu növ deformasiya molekulaların istilik hərəkətinin intensivliyindən asılı deyildir və ən kiçik bərpa olunma zaman müddəti ilə xarakterizə olunur ($10^{-14} \div 10^{-12}$ s).

Deformasiya polyarizəlməsi xarici elektrik sahəsinin tezliyindən deyil, sıxlıqdan asılı olduğundan temperaturdan asılı olaraq çox zəif dəyişir. Qeyd edək ki, maddədə yalnız deformasiya polyarizəlməsi olduqda dielektrik nüfuzluğu

$$\epsilon' = n_D^2 \quad (4.85)$$

Maksvel münasibəti ilə hesablanı bilər. Burada n_D görünən işıq oblastında sındırma əmsalıdır.

Deformasiya polyarizəlməsi polyar molekularda da müşahidə olunur, lakin onlarda dipol və ya istiqamətlənmə polyarizəlməsi üstünlük təşkil edir. Dipol polyarizəlməsinin yaranma sürəti temperaturdan, elektrik sahəsinin tezliyindən və dipolun dönməsinə lazım olan zaman müddətindən asılıdır.

Ümumi polyarizəlmə bu iki polyarizəlmənin cəminə bərabərdir. Ona görə də polyar polimerin dielektrik nüfuzluğu qeyri-polyar polimerin dielektrik nüfuzluğundan böyük olur.

Polimerlərdə dielektrik itkilər elektrik sahəsinin enerjisinin bir hissəsinin dielektrikdə istilik şəklində dönməyən səpilməsi nəticəsində itirilməsidir. Bu, bəzən enerjinin dissipasiyası da adlanır.

Daxilində dielektrik olan kondensatoru dəyişən cərəyan mənbəyinə qoşsaq dielektrikdə əmələ gələn cərəyan şiddəti vektoru, tətbiq olunan sahənin gərginlik vektorunu φ -bucağı qədər qabaqlayacaq. φ bucağını 90° -yə qədər tamamlayan δ - bucağı sistemdəki dielektrik itkilərini xarakterizə edəcəkdir. Bu δ -bucağı dielektrik itgisi bucağı adlanır, onun tangensi isə $(tg \delta)$ dielektrik itgiləri bucağının tangensi adlanır. $tg \delta$ - ifadəsi ilə yanaşı dielektrik itgilərini xarakterizə etmək üçün dielektrik itgiləri əmsalı ε'' adlanan

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot tg \delta \quad (4.86)$$

kimi kəmiyyətdən də istifadə olunur.

Qeyri-polyar dielektriklər üçün dielektrik itkiləri və ya vahid həcmdə istilik şəklində səpilən W enerjisi

$$W_{2n} = \frac{\sigma E^2}{8\pi} \quad (4.87)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada σ -dielektrikin sabit elektrik sahəsində elektrikkeçiriciliyi, E -sahənin intensivliyidir. (4.87) düsturundan görünür ki, səpilən enerji sahənin tezliyindən asılı deyil və σ -nın qiyməti kiçik olduğundan kiçik qiymətlər alır.

Vahid həcmdə polyar dielektriklər üçün səpilən elektromaqnit enerjisinin qiyməti itki əmsalı $(\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot tg \delta)$, intensivliyin kvadratı (E^2) və sahənin tezliyi ilə düz mütənasibdir.

$$W_n = \frac{\omega E^2}{8\pi} \cdot \varepsilon' \cdot \varepsilon_b \cdot tg \delta \quad (4.88)$$

Burada ε_b - vakuumda dielektrik sabitidir.

Sahənin kiçik tezliklərində dielektrikdə səpilən enerji nisbətən kiçik olur, lakin sahənin tezliyi artdıqca o da artır. Ona görə də yüksək tezliklərdə $tg \delta$ -nin qiyməti və onun temperatur və tezlikdən asılılığı böyük əhəmiyyət kəsb edir.

§ 8.9. Polimerlərin polyarizəlməsinin relaksasiya təbiəti

Sabit dipolların xarici elektrik sahəsində dönməsi ilə əlaqədar olaraq dipol polyarizəlməsi relaksasiya xarakteri daşıyır, başqa sözlə bu növ polyarizəlmə sahənin tezliyi (və ya elektrik sahəsinin tezliyi ω) və relaksasiya müddətlərinin (τ) nisbətlərindən asılıdır. Kifayət qədər kiçik temperaturlarda, yəni relaksasiya müddəti böyük olduqda istilik polyarizəlməsi sahənin bütün tezliklərində inkişaf etməyə macal tapmır və dielektrik özünü qeyri-polyar dielektrik kimi aparır. Bu zaman yalnız deformasiya polyarizəlməsi baş verir. Eyni proses çox böyük tezliklərdə də müşahidə olunur. Ona görə də çox böyük tezliklərdə dielektrik nüfuzluğu ε_∞ minimal qiymətə malik olur.

Əksinə, çox böyük temperaturlarda və çox kiçik tezliklərdə istilik polyarizəlməsi tam inkişaf edir və $\omega = 0$ olduqda dielektrik nüfuzluğu özünün maksimal statistik qiymətini alır.

Riyazi hesablamaları asanlaşdırmaq üçün ümumiləşmiş dielektrik nüfuzluğu adlanan və ε' ilə ε'' -in kompleks funksiyası olan

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (4.89)$$

kəmiyyəti daxil edilir. Burada $i = \sqrt{-1}$.

Elektrik sahəsində dipol momentinin yönəlməsi prosesinin eksponensial xarakterli olduğunu qəbul etsək, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi (ε') və xəyali (ε'') hissələri aşağıdakı düsturlarla ifadə olunur:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.90)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau \quad (4.91)$$

(4.90) və (4.91) düsturlarından görünür ki, $\omega = 0$ olduqda $\varepsilon' = \varepsilon_0$, $\omega = \infty$ olduqda isə $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$ olur.

Temperaturun və tezliyin aralıq qiymətlərində ε' və ε'' kəmiyyətləri temperaturdan və tezlikdən asılı olur (şəkil 4.7). ε'' -kəmiyyətinin $\operatorname{tg} \omega$ -dan asılılığı maksimumdan keçir. Maksimumun vəziyyəti $d\varepsilon''/d\omega = 0$ şərtindən tapılır və $\omega_{\max} = 1/\tau$ qiymətinə uyğun gəlir.

$\varepsilon' = f[\operatorname{tg}(\omega)]$ qrafikində tezliyin $\omega = \omega_{\max}$ qiymətində əyilmə müşahidə olunur.

Dipol polyarizəlməsinin relaksasiya müddəti (τ) temperaturdan asılı olduğundan (4.90) və (4.91) ifadələrində ε' və ε'' kəmiyyətləri qeyri-əşkar şəkildə temperaturdan asılı olurlar (şəkil 4.7).

Hər iki halda ε'' əyrisinin maksimumu $\omega_{\max} \cdot \tau = 1$ şərtinə uyğun gəlir. (4.90) və (4.91)

ifadələrində $\omega_{\max} \cdot \tau = 1$ şərtini yazsaq, ε' , $\varepsilon'' = f[\operatorname{tg}(\omega)]$ asılılığında maksimumun ətrafında $\varepsilon'_{\max}$ və $\varepsilon''_{\max}$ üçün

$$\varepsilon'_{\max} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty}}{2} \quad (4.92)$$

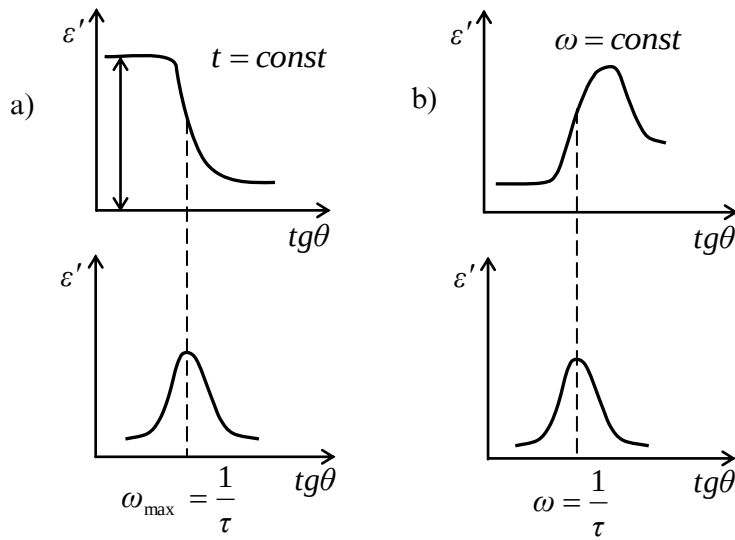
$$\varepsilon''_{\max} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2} \quad (4.93)$$

alırıq.

Polimerlərin xarakterik xüsusiyyətlərindən biri polimer zəncirinin çoxlu sayda monomerlərdən ibarət hissələrinin, yəni seqmentlərinin sərbəst hərəkət etməsidir.

Seqmentlərdən başqa polimerin daha kiçik kinetik hissələrinin də hərəkətləri baş verir. Bu hissələrə misal olaraq baş polimer zəncirindəki yan zəncirləri, ayrı-ayrı atomlar qrupunu, polyar əvəzədiciləri göstərmək olar. Bu cür kiçik qrupların momentlərinin istiqamətlənməsinin relaksasiya müddətləri baş zəncirin seqmentlərinin relaksasiya müddətlərindən kiçik olduğundan onlar hətta aşağı temperaturlarda belə öz yürüklüklərini saxlayırlar.

Əgər polyar qrupları olan polimeri xarici elektrik sahəsinə gətirsək, sahənin tezliyi ilə relaksasiya müddətlərinin müəyyən nisbətlərində seqmentlərin və polimerin daha kiçik hissələrinin istiqamətlənməsi müşahidə olunur ki, bu da öz növbəsində müəyyən dielektrik itgilərinin yaranmasına səbəb olur. Bütün polimerlər üçün iki növ dielektrik itgisi müəyyən olunmuşdur. Bunlardan biri makromolekulun seqmental hərəkət etməsi şərti daxilində ($T > T_g$, yüksək elastiklik halı) polyar manqaların dönmələri ilə əlaqədar olan dipol-seqmental itgisi, digəri isə polyar qrupların özlərinin istiqamətlənməsi ilə əlaqədar olan dipol-grupları itgisidir. Bu ikinci növ itki $T < T_g$ olduqda, yəni şüşəvari halda da özünü büruzə verir.



Şəkil 4.7

§ 4.10. Polimer dielektriklərin polyarizəlməsinin relaksasiya müddəti və aktivləşmə enerjisi

Dielektrik itkilərinin temperaturdan və tezlikdən asılılığının tədqiqi, polimerin yüksək elastik və şüşəvari hallarında oriyentasiya momentinin (istiqamətlənən dipol momentinin) relaksasiya müddətini hesablamağa imkan verir. Sabit temperaturda $\tan \delta$ -nin maksimumuna uyğun olan tezlik üçün

$$\omega_{\max} \cdot \tau = 2\pi\nu_{\max} \cdot \tau = 1 \quad (4.94)$$

münasibətindən istifadə edərək o qədər də böyük polyarlığa malik olmayan, yəni $\sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty} \approx 1$ şərti ödəyən polimerlər üçün $\tan \delta = f(\omega)$ asılılığından hər bir kinetik quruluşa uyğun relaksasiya müddətini (τ) tapmaq olar.

Dipol polyarizəlmənin ən kiçik relaksasiya müddətləri kiçik molekullu mayelərdə və polimerlərin duru məhlullarında müşahidə olunur.

Hər bir polimer müxtəlif yürüklüklü hissələrə uyğun relaksasiya müddətləri spektrinə malik olduğundan (4.94) ifadəsindən tapılan relaksasiya müddətlərinin qiymətləri daha ehtimallıdır.

ϵ' və ϵ'' -in (4.89) və (4.90) düsturlarındakı qiymətlərini çevrə tənliyinə uyğun yazsaq

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (4.95)$$

alırıq. $\epsilon'' = f(\epsilon')$ asılılığını (4.95) tənliyinə görə qursaq radiusu

$$R = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} = \epsilon''_{\max} \quad (4.96)$$

olan yarımçevrə – dairəvi diaqram alınan çevrənin mərkəzi absis oxu üzərində yerləşir və $\frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2}$

koordinatına malik olur. Çevrənin hər bir nöqtəsi üçün $\frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_\infty}$ kəmiyyəti sabit olub, $\omega\tau$ -ya

bərabərdir. Bunu (4.91)-ni (4.90) ifadəsinə bölməklə asanlıqla göstərmək olar. Digər tərəfdən, 4.8-ci şəkildən gö-ründüyü kimi

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_\infty} = \frac{V}{U} \quad (4.97)$$

yazmaq olar.

Beləliklə, bu nisbəti tapmaqla və ϵ' və ϵ'' -nin tapıldığı tezliyi bilməklə

$$\omega\tau = \frac{V}{U} \quad (4.98)$$

ifadəsindən τ -nu hesablamaq olar.

Relaksasiya müddətinin temperaturdan və tezlikdən asılılığını öyrənməklə

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U_{dip}}{RT}} \quad (4.99)$$

tənliyiyləndən dipol polyarizəlməsi prosesinin aktivləşmə enerjisini hesablamaq olar. (4.99) ifadəsini loqarifmalasaq

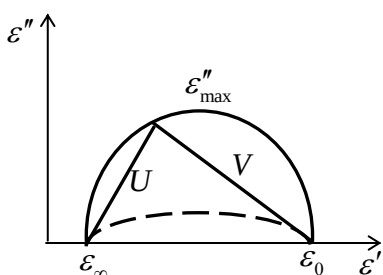
$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U_{dip}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.100)$$

alırıq. Buradan

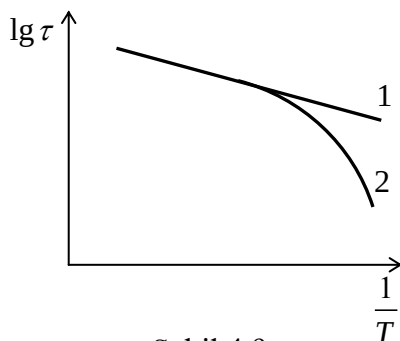
$$\lg \nu_{\max} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\Delta U_{dip}}{2,303} \cdot \frac{1}{RT} \quad (4.101)$$

olar. $\Delta U_{dip.}$ kəmiyyətini hesablamaq üçün bir neçə temperaturda ən çox ehtimallı relaksasiya müddəti tapılır və $\lg \tau$ və ya $\lg \nu_{max}$ kəmiyyətinin temperaturun tərs qiymətindən asılılıq qrafiki qurulur. (4.100) və (4.101) ifadələrinə görə bu qrafiklər düz xətt olmalıdır. Doğrudan da, kiçik temperatur diapazonunda belə düzxətli asılılıq müşahidə olunur (şəkil 4.9).

Bu düz xətlərin bucaq əmsallarından $\Delta U_{dip.}$ hesablanır. Düz xəttin ekstrapolyasiyası $\lg \tau_0$ - a



Şəkil 4.8



Şəkil 4.9

bərabər parçanı verir. τ_0 -ın bu cür alınmış qiymətləri müəyyən dipollar qrupunun itkiləri üçün $10^{-12} - 10^{-13}$ san tərtibində olur ki, bu da atomların istilik rəqsləri üçün xarakterik zaman tərtibindədir. Bu zaman $\Delta U_{dip.} = 42 \div 50 \text{ kC/mol}$ olur. Dipol-seqment altsistem itkiləri üçün adətən $\tau_0 = 10^{-30} \div 10^{-50}$ san tərtibində alınır ki, bu da heç bir fiziki

məna kəsb etmir. Ona görə də bu düz xətlərin meyillərinə görə hesablanmış və 200-dən 600 kC/mol qiymətlərini alan aktivləşmə enerjisi zahiri aktivləşmə enerjisi adlanır. Əslində yüksək temperaturlarda bu iki müxtəlif proseslər, yəni dipol-seqment və dipol-qrup itkiləri əvəzinə polarizələnmənin yeganə relaksasiyası prosesi müşahidə olunur. Bu zaman 1 və 2 əyriləri (şəkil 4.9) bir əyriyə çevrilirlər və ekstrapolyasiya zamanı $\tau_0 = 10^{-12}$ san qiyməti alınır. Beləliklə, geniş temperatur intervalında $\Delta U_{dip.}$ temperaturdan asılı olur və temperatur artdıqda azalır.

§4.11. Dielektrik itgilərinə təsir edən amillər

$\lg \delta$ dipol itkiləri və ən böyük ehtimallı relaksasiya müddətləri polimer zəncirlərinin monomerinin kimyəvi quruluşundan asılıdır. Monomerlərin kimyəvi quruluşu molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərə və onların hesabına manqaların yürüklüyünə və relaksasiya müddətinə öz təsirini göstərir. Molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlər böyük olduqda manqaların yürüklüyü kiçik olur və relaksasiya müddəti və $\lg \delta$ -nın maksimumunun müşahidə olunduğu temperatur böyük olur. Polimer zəncirində olan polyar qrupların sayı, əvəzedicilərin ölçüləri, yan radikalın izomerliyi, həndəsi fəza faktorları dielektrik itgilərinə və relaksasiya müddətlərinə güclü təsir göstərir.

Yan zəncirlərə böyük ölçülü zəncirlərin daxil edilməsi, yan zəncirlərin şaxələnmə dərəcəsi həmişə molekulyar yürüklüyü kəskin azaldır. Eyni əvəzedicilər olduqda onların polyarlığı böyük əhəmiyyət kəsb edir. Qeyri-polyar qrupu polyar qrupla əvəz etdikdə qarşılıqlı təsirlər artır, manqaların yürüklüyü azalır və nəticədə relaksasiya müddətləri artır.

Statistik sopolimerlərin xassələri monomer maqnalarının quruluşundan və onların kəmiyyət nisbətlərindən asılıdır. Bu faktorlar onların dielektrik xassələrinə güclü təsir göstərir.

Makromolekulda sindiotaktik və izotaktik quruluşuna malik olan hissələr, onların ölçüləri və kəmiyyət münasibətləri, seqmentlərin və ayrı-ayrı qrupların yürüklüyünə və uyğun olaraq polimerin dielektrik xarakteristikalarına kəskin təsir göstərir.

Yuxarıda göstərilən və amorf polimerlərə aid olan qanunauyğunluqlar kristallik polimerlər üçün də doğrudur. Kristallik polimerlərdə dipolların kristallik oblastlarda istiqamətlənmələrinin çətinləşməsi hesabına mənzərə bir qədər mürəkkəb olur. Bu zaman polimerin kristallaşma dərəcəsi ilə yanaşı defektlərin ölçüləri və kristallaşmanın növü böyük əhəmiyyət kəsb edir. Kristallaşma dərəcəsi artdıqda elektrik keçiriciliyi azalır; dəşmə gərginliyi artır. Polimerin kristallaşma dərəcəsi böyük olduqda makromolekulun amorf hissələrində seqmentlərin hərəkəti

hesabına dipol-seqmental itkilər olmaya da bilər.

Kristallik quruluşların daxilində zəncirlərin hərəkəti hesabına dielektrik itkilərinin relaksasiya oblastları yarana bilər. Qeyd edək ki, hər bir kristallik modifikasiya özünün $tg\delta_{\max}$, $\varepsilon''_{\max}$ və τ relaksasiya müddətinə malik olur.

Polimerlərdə dipol-qrup və dipol-seqmental itkiləri makromolekulyar zəncirin kinetik vahidlərinin yürüklüyü ilə əlaqədardır. Ona görə də molekulyar yürüklüyə təsir edən amillər polimerlərdə dielektrik itkilərinin qiymətinə təsir göstərilir. Bunlardan polimer zəncirlərinin istiqamətlənməsini, zəncirlərin elə bil ki, tikilməsini, təzyiqi, kiçikmolekullu qarışıqları və s. kimi amilləri göstərmək olar.

Makromolekulların qablaşmasının sıxılmasından və ya boşalmasından asılı olaraq polimerlərin dartılması dipol-seqmental itkilərin artmasına və ya azalmasına gətirə bilər.

Makromolekulların eninə tikilməsi seqmentlərin yürüklüyünü həmişə azaldır, dipol-seqmental itkilərin relaksasiya müddətini isə artırır. Dipol-seqmental itkiləri üçün $tg\delta_{\max} - T$ asılılığı eninə tikməni təmin edən rabitələr və onlar arasındakı məsafə ilə müəyyən olur.

Molekullararası qarşılıqlı təsirlərin mühüm rol oynadığı proseslərdə relaksasiya müddətlərinə güclü təsir göstərən parametrlərdən biri təzyiqdir. Təzyiqin artması dipol-seqmental itkilərin relaksasiya müddətlərini əsaslı surətdə dipol-qrup itkilərinin relaksasiya müddətlərini isə zəif dəyişdirir.

Mövzu № 5. Işığın səpilməsinə əsaslanan metodlar. Reley səpilməsi. Kombinasion səpilmə

§ 21.7. Işığın səpilməsi

Maddələrin quruluş və xassələrini tədqiq etmək üçün istifadə olunan ən informativ metodlardan biri işıqla maddənin qarşılıqlı təsirinə əsaslanan işığın səpilməsi metodudur.

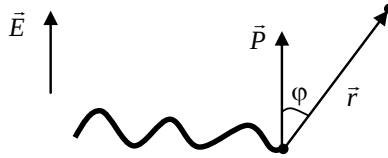
a) *Işığın molekuldan səpilməsi*. İzole edilmiş izotrop molekulda heç bir sahə təsir etmədikdə müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri üst-üstə düşdüyündən onun dipol momenti sıfıra bərabər olur. Molekula $E=E_0 \cos \omega t$ sahəsi təsir etdikdə isə müsbət və mənfi yüklərə bir-birinin əksinə yönəlmiş Kulon qüvvələri təsir edir, bunun nəticəsində müxtəlif adlı yüklərin paylanma mərkəzləri aralanır və molekulda $\vec{p}$ dipol momenti induksə olunur:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} = \alpha E_0 \cos \omega t \quad (21.7)$$

Burada α -polyarlaşma əmsalı, ω -sahənin tezliyi, E_0 -sahənin intensivliyinin amplitud qiymətidir. Elektrodinamikadan məlum olduğu kimi, dəyişən dipol özündən elektromaqnit dalğaları şüalandırır (səpir). Bu şüalanma sahəsinin intensivlik vektoru

$$\vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2 r^3} \vec{r} (\vec{r} \times \vec{p}) \quad (21.8)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada c -ışığın vakuumdakı sürəti, $\vec{r}$ -səpici mərkəzdən müşahidə nöqtəsinə yönələn radius-vektordur (şəkil 21.7).



Şəkil 21.7. Işığın molekuldan səpilməsi

Bu molekulyar səpilmə Releyin adı ilə bağlıdır. O, özündə N molekul saxlayan V həcmindən səpilən işığın intensivliyi (J) üçün Reley qanunun

$$J = J_0 \frac{16\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} N_0 V \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (21.9)$$

ifadəsini almışdır. Burada λ -ışık dalğasının uzunluğu, N_0 -1sm³-də olan molekulların sayı, φ -səpilmə bucağıdır.

b) *Işığın qazlardan səpilməsi*. Asanlıqla göstərmək olar ki, ideal bircinsli mühitdə işığın səpilməsi müşahidə olunmur. Bəs qazlardan işığın səpilməsi nəyə görə müşahidə olunur? Bunun səbəbi kimi qazlarda (atmosferdə) olan toz hissəcikləri, su damcıları və bir sıra qeyri-bircinslikləri göstərmək olar. Lakin bu səpilmə molekulyar səpilmə deyildir. Eynşteyn və Smoluxovski ilk dəfə göstərmişlər ki, istənilən mühitdə hissəciklərin istilik hərəkəti nəticəsində fluktuasiya xarakterli qeyri-bircinsliklər yarana və elə istilik hərəkəti nəticəsində də yox ola bilərlər. Bu zaman səpilmənin səbəbi verilmiş anda qazın müxtəlif elementar həcmərdəki molekulların sayının bərabər olmamasıdır ($\Delta N \neq 0$). Elementar həcmərin yaratdıqları həqiqi sahə ilə sahənin orta qiymət arasındakı ΔE -fərqi (bu fərq $\Delta N = N - \bar{N} \neq 0$ olması hesabına yaranır).

$$\Delta E = E_g - \bar{E}_g = \frac{\omega^2}{c^2 r} \Delta N \cdot \alpha E \sin \varphi \quad (21.10)$$

kimi olur.

Buradan bir elementar həcmdən səpilən işığın intensivliyi üçün $\bar{E}^2 = J_0$ qəbul etsək,

$$i_g = \overline{\Delta E^2} = J_0 \frac{\omega^4}{c^4 r^2} (\overline{\Delta N})^2 \cdot \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (21.11)$$

alarıq. Statistik fizikadan məlum olduğu kimi, ideal qazlar üçün $(\overline{\Delta N^2}) = N_0 \cdot v$ yazmaq olar.

Hissəciklərin sayının fluktuasiyalarının bir-birindən asılı olmadığını qəbul etsək tam intensivlik üçün

$$J = J_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 \cdot V \cdot \alpha^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.12)$$

alırıq. Bu ifadə, göründüyü kimi, Reley qanunu ilə üst-üstə düşür.

c) *İşığın mayelərdən səpilməsi*. Eynşteyn nəzəriyyəsi. Yuxarıda gördük ki, səpilmənin səbəbi sıxlığın və temperaturun istilik hərəkəti nəticəsində yaranan fluktuasiyalardır. Bu fluktuasiyalar öz növbəsində dielektrik sabitinin (ϵ) fluktuasiyasına gətirib çıxarır ($\Delta\epsilon$). Asanlıqla göstərmək olar ki, V həcmində səpilən işığın intensivliyi (J) dielektrik nüfuzluğunun fluktuasiyası ilə $(\Delta\epsilon)^2$ aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V (\Delta\epsilon)^2 \cdot \nu \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.13)$$

Dielektrik nüfuzluğunun fluktuasiyası $(\Delta\epsilon)^2$ isə sıxlığın və temperaturun fluktuasiyaları ($\Delta\rho$, ΔT) ilə

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T \cdot \Delta\rho + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho \cdot \Delta T \quad (21.14)$$

kimi əlaqədardır.

Buradan $(\Delta\epsilon)^2$ üçün

$$(\Delta\epsilon)^2 = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \cdot (\Delta\rho)^2 + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \cdot \Delta T^2 \quad (21.15)$$

yazmaq olar. (Məlum səbəblərdən $\Delta\nu \cdot \Delta T = 0$ olduğundan bu vuruq olan hədd sıfıra bərabərdir). Termodinamikadan sıxlığın və temperaturun fluktuasiyalarının

$$(\Delta\rho)^2 = -kT\beta_T \cdot \frac{\rho^2}{\nu} \quad (21.16)$$

və

$$(\Delta T)^2 = \frac{kT^2}{\rho \cdot C_g \cdot \nu} \quad (21.17)$$

kimi olduğunu nəzərə alsaq (C_g -sabit həcmdəki istilik tutumudur) işığın mayelərdən səpilməsinin intensivliyi üçün məşhur Eynşteyn düsturunu alırıq:

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} \cdot V k T \beta_T \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.18)$$

Burada k -Bolsman sabiti, β_T -izotermik sıxılma əmsəlidir.

ç) *İşığın məhlullardan səpilməsi*. Məhlullarda əlavə fluktuasiya növü-konsentrasiyanın fluktuasiyası yaranır. Konsentrasiyanın fluktuasiyası sıxlığın və temperaturun fluktuasiyalarından asılı olmadan yaranır və ona görə də səpilən şüaların tam intensivliyi üç toplanmanın cəmi kimi müəyyən olunur:

$$J = J_s + J_T + J_k \quad (21.19)$$

J_s , J_T və J_k -uyğun olaraq sıxlığın, temperaturun və konsentrasiyanın fluktuasiyaları hesabına səpilən işığın intensivlikləridir. Ümumiyyətlə, həm təmiz mayelərdən, həm də məhlullardan işığın səpilməsi dielektrik nüfuzluğunun hesabına baş verir. Ona görə (21.20) düsturunu dəyişmədən məhlullara da aid etmək olar.

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} V (\Delta\epsilon^2) \nu \cdot \sin^2 \varphi \quad (21.20)$$

məhlulun izotrop olduğunu qəbul etsək və temperatur fluktuasiyası hesabına səpilməni nəzərə almasaq ikikomponentli məhlul üçün

$$\Delta\epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \Delta\rho + \frac{\partial \epsilon}{\partial c} \Delta c \quad (21.21)$$

və buradan

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \cdot \overline{\Delta\rho^2} + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 \cdot \overline{(\Delta c^2)} \quad (21.22)$$

ifadələrini alırıq. (21.22)-dən istifadə edərək və səpilən işığın intensivliyindən səpilmə əmsalına ($R = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{V}$, J_0 -düşən işığın intensivliyi, J -90° bucaq altında səpilən işığın intensivliyidir) keçsək, alırıq:

$$R_{90} = \frac{Jr^2}{J_0 \cdot V} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 \overline{(\Delta c^2)} \nu \quad (21.23)$$

alırıq. (21.23) ifadəsindən görünür ki, səpilmə əmsalını tapmaq üçün $\overline{\Delta c^2}$ və ν -nin qiymətlərini bilmək lazımdır. Konsentrasiyanın fluktuasiyasını tapmaq üçün ν -həcmində konsentrasiyanın Δc qədər dəyişməsinə buna sərf olunan işlə, başqa sözlə sabit təzyiqdə və temperaturdan sərbəst Gibbs enerjisinin (G) dəyişməsi ilə ifadə etməklə tapmaq olar. Sadə hesablamalar nəticəsində $\overline{\Delta c^2}$ üçün

$$\overline{\Delta c^2} = RT \left(N_A \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)^{-1} \frac{V_m}{\nu} \quad (21.24)$$

ifadəsi alınmışdır. (21.24)-ni (21.23)-də yazsaq

$$(R)_{90} = \frac{\pi^2}{2\lambda^2 N_A} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 RT \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)^{-1}_{P,T} V_m \quad (21.25)$$

alırıq. Burada V_m -molyar həcmdir. Nəhayət məhlulların termodinamikasından məlum olan və onların fazalara ayrılmasına qarşı sabitlik ölçüsü kimi qəbul olunan $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T}$ kəmiyyətini və ya onunla əlaqədar olan konsentrasiyanın fluktuasiyası adlanan adsız

$$\frac{1}{f} = \frac{C_1 C_2}{RT} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T} \quad (21.26)$$

kəmiyyətindən istifadə etməklə və $\frac{\partial\varepsilon}{\partial c} = 2n \frac{\partial n}{\partial c}$ olduğunu nəzərə almaqla $(R)_{90}$ üçün son

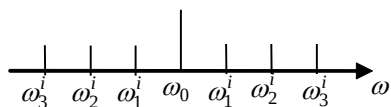
$$(R)_{90} = \frac{n^2}{2\lambda^4 N_A} \left(2n \frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \left(\frac{9n^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)}\right)^2 \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot f \quad (21.27)$$

düsturunu alırıq.

Yuxarıda qeyd olunanlar göstərir ki, işığın səpilməsi metodu bütövlükdə maddələrin quruluşlarının onların atom və molekullarının ölçülərini, quruluşlarını və müxtəlif qarşılıqlı təsirləri öyrənməyə imkan verir.

§ 21.8 İşığın kombinasiyon səpilməsi

İlk zamanlar hesab edilirdi ki, səpilən və səpilməmiş işığın spektrləri uzundalğalı oblastda spektral xətlərin intensivləri ilə fərqlənilir. Lakin dəqiq tədqiqatlar göstərdi ki, (Roman, Q.S.Landsberq və L.N.Mandelştom, 1928 il) səpilən işığın spektrində düşən işığı xarakterizə edən xətlərdən başqa bu xətləri müşayiət edən əlavə xətlər də (peyklər) müşahidə olunur. Müəyyən olunmuşdur ki, a) peyk xətlər düşən işığın spektrində olan hər bir xətti müşayiət edirlər: b) ilkin xəttin (əsas xəttin) tezliyi ilə onu müşayiət edən xəttin tezliklərinin qiymətləri (ν' , ν'' , ν''' ...) arasındakı fərq səpən maddə üçün xarakterikdir və onun molekullarının məxsusi tezliklərinə – rəqsi hərəkətlərinin (infraqırmızı oblast) və fırlanma hərəkətlərinin (mikrodalğa oblast) tezliklərinə bərabərdir; b) $\Delta\omega_1 = \omega_0 - \omega' = \omega_1$, $\Delta\omega_2 = \omega_0 - \omega'' = \omega_2$, $\Delta\omega_3 = \omega_0 - \omega''' = \omega_3$. Əlavə xətlər həyəcanlaşdırıcı xəttin hər iki tərəfində simmetrik yerləşən xətlər sistemindən ibarətdir: $\omega_0 - \omega_2 = \omega_3 - \omega_0$, burada ω_2 həyəcanlaşdırıcı xəttin, ondan böyük dalğa uzunluqları oblastında yerləşən peyklərinin tezliklərini, ω_3 - isə



Şəkil 21.8

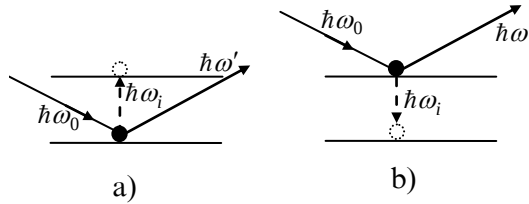
kiçik dalğalar oblastında yerləşən peyklərin tezliklərini xarakterizə edir (şəkil 21.8).

Temperatur artdıqca «bənövşəyi» peyklərin intensivliyi sürətlə artır.

İşıq kvantları haqqında təsəvvürlərdən istifadə etməklə kombinasiya səpilməsinin məğzini başa düşmək olar. Bu təsəvvürlərə görə ω_0 tezliyi ilə rəqs edən atomu və ya molekulu $\hbar\omega_0$ enerji ehtiyatına malikdir və ω_0 tezlikli işıq şüalandıra bilər. Bu nöqtəyi-nəzərdən işığın molekullardan səpilməsinə işıq kvantlarının toqquşması, yəni fotonların molekullarla toqquşması kimi baxmaq olar. Bu toqquşma nəticəsində fotonlar istiqamətini dəyişirlər, yəni səpilir. Fotonların molekullarla toqquşması həm elastiki, həm də qeyri-elastiki ola bilər. Birinci halda molekulun enerjisi və fotonun ω_0 tezliyi dəyişirlər. Bu Reley səpilməsinə uyğun gəlir. Qeyri-elastiki toqquşma zamanı isə fotonun enerjisi verilmiş molekulun rəqsi hərəkətinə uyğun enerji kvantının miqdarı qədər ($\hbar\omega_0$) azala və ya arta bilər. Əgər işıq rəqs halında olmayan molekul ilə toqquşursa (qarşılıqlı təsirdə olursa), onda o enerjisinin bir hissəsini molekulə verir və kiçik tezlikli (kiçik enerjili) şüalanmaya çevrilir (qırmızı peyk, ω_2). Bu proses $\hbar\omega^1 = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_i$ və ya $\omega^1 = \omega_0 - \omega_i$ tənlikləri ilə təsvir olunur (şəkil 21.9a). Burada ω_0 – həyəcanlaşdırıcı (düşən) işığın tezliyi, ω_i – molekulun rəqs tezliyidir. Əgər işıq rəqs halında olan molekulə, yəni $\hbar\omega$ enerjisinə malik molekulə təsir edirsə, o molekuldan bu enerjini alaraq böyük tezlikli (böyük enerjili) bənövşəyi (ω_8) şüalanmaya çevrilir (şəkil 21.9b):

$$\hbar\omega^1 = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_i \quad \text{və ya} \quad \omega^1 = \omega_0 + \omega_i$$

Rəqsi hərəkət halında olan (artıq enerjisi olan) molekulların sayı həyəcanlaşmamış molekulların sayından çox-çox az olduğundan bənövşəyi peykin intensivliyi xeyli kiçik olmalıdır. Temperatur artdıqca həyəcanlaşmış molekulların sayı kəskin artdığından bənövşəyi peyklərin (xətlərin) intensivliyi də sürətlə artır. Hər iki mülahizə təcrübədə təsdiq olunur. Təsvir olunan sadələşmiş nəzəriyyə bir sıra məqamları izah edə bilmir. Sözsüz ki, daha təkmilləşmiş kvant nəzəriyyəsini tətbiq etməklə həmin məqamlara aydınlıq gətirmək olar.



Şəkil 21.9

Lakin bu məsələlərə müəyyən dərəcədə klassik təsəvvürləri tətbiq etməklə də aydınlıq gətirmək olar.

Məlumdur ki, optik bircinsliliyin pozulması $N \cdot \alpha$ hasilinin dəyişmələri ilə müəyyən olunur (N – vahid həcmdəki molekulların sayı, α molekulun polyarlaşma əmsalıdır). N -nin fluktuasiyası Reley səpilməsini, α -nın fluktuasiyası isə səpilmənin digər səbəbi ola bilər. Polyarlaşmanın dəyişməsi molekulun ayrı-ayrı hissələrinin (atomlarının) rəqsi hərəkətləri zamanı onların konfigurasiyalarının dəyişməsi hesabına baş verə bilər.

Belə rəqsi hərəkətlər zamanı atomların yerdəyişmələri molekulun elektronlara təsir edən daxili elektrik sahəsini dəyişdirir. Işığın təsiri ilə bu elektronların yerdəyişməsi molekulun polyarlaşmasını müəyyən etdiyindən bu dəyişmələrin elektronların yerdəyişməsinə asanlaşdırması və ya çətinləşdirməsi α -nın dəyişməsinə səbəb olur.

Polyarlaşma əmsalları (α_i) maddənin orta polyarlaşma əmsalından (α_0) fərqli olan molekullar bütün maddə boyu təsadüfi hadisələr qanunu üzrə paylanmış olurlar. Eyni zamanda bu molekulların rəqsləri müxtəlif fazalara malik olurlar. Bütün bunlar sındırma əmsalının fluktuasiyasına, yəni optik bircinsliliyinin işığın səpilməsinə gətirən pozulmasına səbəb olurlar.

Aydındır ki, polyarlaşmanın molekulların atomların rəqsləri nəticəsində göstərilən dəyişmələri periodik xarakter daşıyır. Ona görə də sözsüz ki, səpilən işığın intensivliyi bu daxili molekulyar rəqslərin ω_i tezliyi ilə dəyişəcəkdir. Beləliklə, səpilən işıq artıq ω_i tezliyi ilə modulyasiya olunmuş işıq olacaqdır, yəni səpilən işıq $\omega \pm \omega_i$ tezlikli işığa uyğun gələcəkdir. Səpilən işığın tezliyi düşən işığın və daxili molekulyar rəqslərin tezlikləri ilə kombinasiya təşkil etdiyindən bu növ səpilmə kombinasiya səpilmə adlanır.

Kombinasiya səpilməsi spektrləri infraqırmızı spektrlərdən təbiətə fərqləndiyi üçün molekulun quruluşu haqqında əlavə məlumat əldə etməyə imkan verir. Məsələn, $C=C$, və $C \equiv C$ rabitələrinin valent rəqslərinə uyğun udma zolaqlarının intensivliyi infraqırmızı spektrlərdə çox kiçik, kombinasiya səpilməsinin rəqs spektrlərində isə böyükdür. Bir qayda olaraq infraqırmızı spektrlərdə polyar

rabitələrin rəqsləri və asimmetrik növlü rəqslər daha yaxşı göründüyü halda, kombinasiya səpilməsinin rəqs spektrlərində polyarlığı az olan rabitələrin simmetrik rəqslərinə uyğun zolaqlar daha böyük intensivliyə malik olur. Bundan başqa kombinasiya səpilməsi spektrlərində OH qrupunun rəqslərinə ensiz və zəif xətlər uyğun gəldiyinə görə kombinasiya səpilməsi spektroskopiyasında həlledici kimi spirt və sudan istifadə etmək olar.

Deməli, kombinasiya səpilməsi spektrləri və infraqırmızı spektrlər bir-birini tamamlayır.

Kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrlərində molekulun sıfırdan fərqli elektrik dipol momentinə malik olması məhdudiyyəti yoxdur. Məhz buna görə də kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrlərinin tədqiq edərək eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullar haqqında dəqiq məlumatlar əldə edilmişdir. Təcrübələr zamanı zolaqlar tezlikləri fırlanma keçidlərinə uyğun gələn stoks xətləri şəklində müşahidə edilmişdir.

Kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrinin alınması üçün molekulun polyarizəlməsi fırlanma oxuna perpendikulyar istiqamətdə anizotrop olmalıdır, yəni fırlanma oxuna perpendikulyar olan müstəvi üzərində müxtəlif istiqamətlərdə onun polyarizəlmə müxtəlif olmalıdır. Molekul üç və daha yüksək tərtibli fırlanma oxuna malikdirsə, bütün istiqamətlərdə onun polyarizəlməsi eyni olur və molekulun bu oxa nəzərən fırlanması kombinasiya səpilməsi spektri üçün fəal deyildir. Lakin başqa fırlanmalar bu spektr üçün fəal ola bilər.

Kombinasiya səpilməsinin fırlanma spektrlərinin mürəkkəb molekullara tətbiqi məhduddur. 21.6 cədvəlində kombinasiya səpilməsi spektroskopiyası vasitəsilə bəzi molekullar üçün tapılmış kəmiyyətlər verilmişdir.

Cədvəl 21.6

Kombinasiya səpilməsindən tapılmış bəzi molekulyar sabitlər

Molekul	Rabitənin uzunluğu, nm	Rəqs, sm^{-1}
H ₂	0,07413±0,00001	4395,2
N ₂	0,10976±0,00001	2359,6
F ₂	0,1418±0,0001	802.1
CS ₂	0.1553±0.0005	656.6 (simmetrik valent)
CH ₄	0,1094±0,0001	2914,2 (simmetrik valent)

Mövzu № 6. İnfraqırmızı spektroskopiyanın (İQ) bioloji sistemlərdə tətbiqi. UB spektroskopiya, onun bioloji sistemlərdə tətbiqi.

§ 21.3. Optik spektroskopiya

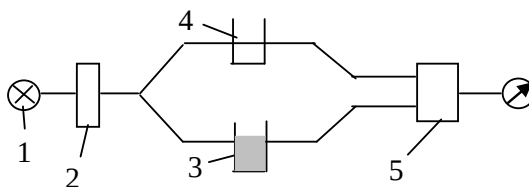
Maddənin quruluşunu tədqiq edərkən elektromaqnit şüalarının udulmasına əsaslanan metodlardan (ultrabənövşəyi, görünən işıq, infraqırmızı şüalar, kombinasiya səpilməsi və mikrodalğa spektroskopiya metodları) və maqnit sahəsindən istifadə edilməsinə əsaslanan metodlardan (nüvə maqnit rezonansı, elektron paramaqnit rezonansı, nüvə kvadrupol rezonansı spektroskopiya və nüvə-spektrometriya metodları) geniş istifadə olunur. Belə ki, maddənin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsiri onun quruluşu haqqında mühüm məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Bu qarşılıqlı təsir, yuxarıda göstəriləyi kimi, radiotezlik oblastından γ -şüalar obastınadək geniş bir intervalda baş verir. Elektromaqnit şüalanması sistemin (nüvə, atom, molekul, kristal və s.) enerjisinin dəyişməsi nəticəsində baş verir və kvant sistemləri üçün bu dəyişmə

$$\Delta E = E_c - E_\delta = h\nu \quad (21.1)$$

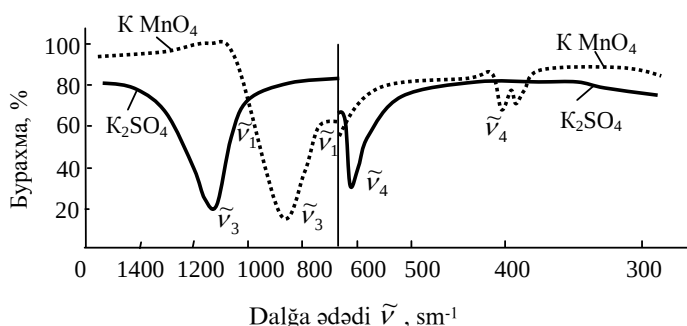
düsturu ilə təyin olunur. Burada ΔE - sistemin enerjisinin dəyişməsi, E_δ - başlanğıc halda, E_c - isə son halda sistemin enerjisi, h - Plank sabiti, ν - şüalanma tezliyidir. $E_c > E_\delta$ olduqda isə enerji udulur, $E_c < E_\delta$ olduqda isə enerji şüalanır və buna görə uyğun olaraq udulma və şüalanma spektrləri yaranır.

Molekulyar udma spektrlərinin tədqiq edərkən I mənbəyindən çıxan işıq şüası spektrə ayrılmaq üçün 2 monoxromatoruna (prizma və ya difraksiya qəfəsi) düşür (şəkil 21.5). Müəyyən dalğa uzunluğuna malik olan monoxromatik işıq dəstələri boş (və ya həlledici ilə doldurulmuş) 4 küvetində və tədqiq olunan maddə (və ya onun həmin həlledicidə məhlulu) ilə doldurulmuş 3 küvetindən buraxılır. Sonra hər iki işıq dəstəsi 5 qəbuledicisinə düşür və onların intensivlikləri müqayisə olunur. Bu proses müxtəlif uzunluğa malik olan dalğalar üçün təkrar edilir. Radiotexniki sxemlər vasitəsilə spektr avtomatik olaraq xətt şəklində qeyd olunur (şəkil 21.5).

Ordinat oxunda verilmiş işıq enerjisinin udulan (buraxılan) miqdarı, absis oxunda isə kvantların dalğa uzunluğu, dalğa ədədi və ya tezliklə ifadə olunmuş enerjisi göstərilir.



Şəkil 21.5. Spektral cihazın sxemi



Şəkil 21.6. K_2SO_4 və K_2MnO_4 üçün infraqırmızı spektrlər

§ 21.4. Ultrabənövşəyi və görünən işıq spektroskopiya

Atom və molekularda elektron keçidləri ultrabənövşəyi və görünən işıq vasitəsilə öyrənilir. Bu zaman atom və molekularda elektronların keçid enerjisinə, onların ionlaşma potensialını və kimyəvi rabitələrin enerjisinə təyin etmək mümkündür. Kimyəvi rabitənin enerjisinə molekulu dissosiasiyaya

uğradan şüalanmanın təsiri zamanı təyin edirlər. Bəzi kimyəvi rabitələrin enerjiləri 21.2 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 21.2

Atomlar arasında bəzi kimyəvi rabitələrin enerjisi (kC/mol)					
Rabitə	Rabitənin enerjisi	Rabitə	Rabitənin enerjisi	Rabitə	Rabitənin enerjisi
Li-Li	99,0	Br-Br	199,0	H-Br	363,5
Na-Na	71,1	I-I	150,7	H-OH	498,7
K-K	53,6	N-N	940,3	O-H	427,8
H-H	453,1	H-F	565,7	C-H	415
F-F	159	H-Cl	431,6	Hg-Hg	7,5
Cl-Cl	242,6				

Molekulların və onların fraqmentlərinin, habelə atomların məlum optik spektrlərinə əsasən onların tədqiq olunan maddənin tərkibində olub-olmaması haqqında, və beləliklə də, həmin maddənin kimyəvi tərkibi və quruluşu haqqında fikir söyləmək olar.

Baxılan molekulda bu və ya digər funksional qrupun olmasından asılı olaraq ultrabənövşəyi spektrlər təkcə udulma maksimumuna uyğun dalğa uzunluğu ilə deyil, həm də udulmanın intensivliyi ilə bir-birindən fərqlənir. Məsələn, qoşma rabitələr olan birləşmələr 200 nm-dən böyük dalğa uzunluqlu oblastda ən intensiv udma zolağına malikdir. 250-300 nm oblastında benzol törəmələrinin udma zolağı yerləşir. Ən az intensivliyə malik udma spektrləri C=O, C=S, NO₂, N=N, C=N qrupları olan birləşmələr üçün müşahidə olunur.

Ultrabənövşəyi spektrlər vasitəsilə iki və üçqat rabitələr olan sistemlərin kimyəvi quruluşu haqqında mühüm məlumat almaq mümkündür. Məsələn, sis- birləşmələrin spektrlərində trans- birləşmələrin spektrlərinə nisbətən daha uzun dalğalı və intensivliyi az olan udma zolağı müşahidə olunur. Bu isə ultrabənövşəyi spektroskopiya vasitəsilə sis- və trans- tizomerləri fərqləndirməyə imkan verir.

Cədvəl 21.3

Üzvi birləşmələrin bəzi sinifləri üçün ultrabənövşəyi udma spektrlərində maksimumların qiyməti

Birləşmənin	$\lambda_{\max}$, nm	Birləşmənin sinifi	$\lambda_{\max}$, nm
Alkenlər	180	Nitrozobirləşmələr	210
1,3 – dienlər	210-250		270-280
1,3-diinlər	225-235	Diazobirləşmələr	400
1,3-yeninlər	210	Sulfoksidlər	210-215
Allenlər	175-185	Karbonil birləşmələri	185-190
Nitrillər	340		270-280

21.3 cədvəlində üzvi birləşmələrin bəzi sinifləri üçün ultrabənövşəyi udma spektrlərində maksimumların qiyməti göstərilmişdir.

§ 21.5. İnfraqırmızı spektroskopiya

İnfraqırmızı şüaların (10^{-2} - 10^{-4} sm) udulması molekulların rəqs və qismən də fırlanma hallarının dəyişməsinə səbəb olur. Bu dəyişikliklər isə öz əksini infraqırmızı spektrlərdə tapır. Rəqslərin tezliyi əsasən rəqs edən atomların və atom qruplarının kütləsindən və kimyəvi rabitənin sərtliliyindən, yəni onun gərilmə qabiliyyətindən asılıdır.

Ultrabənövşəyi spektrlərdən fərqli olaraq infraqırmızı spektroskopiya molekulda bu və ya digər funksional qrupların olması və onların bir-biri ilə əlaqəsi haqqında daha geniş məlumat almağa imkan verir. İnfraqırmızı spektroskopiya maddənin bütövlükdə quruluşu haqqında, həm də həllolma, dissosiasiya və s. kimi proseslər zamanı molekularda baş verən dəyişikliklər haqqında fikir söyləməyə imkan verir.

Üzvi birləşmələrin infraqırmızı spektrlərində çoxatomlu molekullar onlardakı müxtəlif atom qruplarının infraqırmızı şüaları udulması ilə xarakterizə olunur ki, həmin qruplara da müəyyən udma zolaqları uyğun gəlir. Molekulun digər hissəsi udma tezliyinə az təsir edir. Məhz buna görə də eyni funksional qruplara daxil olan, lakin müxtəlif quruluşa malik olan maddələr eyni udma zolaqları ilə xarakterizə olunurlar. Belə udma zolaqları xarakteristik və ya qrup udma zolaqları adlanır.

İnfraqırmızı spektrlərin 3600-400 sm dalğa ədədi diapazonunda üç oblağa bölməklə xarakteristik piklərin yerləşməsinə əsasən molekulda hansı funksional qrupların olduğunu müəyyən etmək olar.

1. 3600-2300 sm⁻¹ diapazonu O-H, N-H, S-H, P-H, C-H qruplarının valent rəqslərinə uyğun gəlir.

2. 2300-1900 sm^{-1} diapazonunda üçqat rabitələrin ($\text{C} \equiv \text{C}$, $\text{C} \equiv \text{N}$) və kumulyasiya olunmuş ikiqat rabitələrin valent rəqsləri müşahidə olunur.

3. 1700-1400 sm^{-1} oblastında ikiqat rabitələrin ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$) rəqslərinə və N-H qrupunun deformasiya rəqslərinə mənsub olan udma pikləri yerləşir.

1400 sm^{-1} qiymətindən kiçik oblastda müxtəlif qruplar üçün xarakteristik olan valent və deformasiya rəqslərinin zolaqları yerləşir. Bu oblastda spektrlər bir-birindən kəskin fərqlənir.

21.4 cədvəlində müəyyən rəqs növlərinə və quruluş elementlərinə uyğun dalğa ədədləri göstərilmişdir.

Qeyd edək ki, infraqırmızı spektrlərdən istifadə edərək molekulaların quruluşunu öyrənərkən təcrübədə müəyyən edilmiş empirik qaydalardan, korrelyasiya xəritələrindən istifadə olunur.

İnfraqırmızı spektrlərin xarakteristik tezliklərinə əsasən tədqiq olunan birləşmədə uyğun qrupun olmadığını kifayət qədər inamlı şəkildə müəyyən etmək olar. Lakin bu və ya digər funksional qrupun olması haqqında qəti fikrə gəlmək üçün infraqırmızı spektrdə həmin qrup üçün xarakteristik olan bütün zolaqlar müşahidə olunmalıdır. Bundan başqa digər fiziki-kimyəvi metodlar vasitəsilə də bu funksional qrupun baxılan birləşmənin tərkibində olması təsdiq edilməlidir.

Qeyd edək ki, infraqırmızı spektrdə udma pikinin vəziyyətinə təkcə molekula daxil olan atomların və funksional qrupların növü ilə, həm də qonşu kimyəvi rabitələr və bucaqlar da təsir edir.

Cədvəl 21.4

İnfraqırmızı spektrdə xarakteristik dalğa ədədləri

Dalğa ədədi sm^{-1}	Rəqsin növü	Birləşmə və ya quruluş elementi
3700-330	Sərbəst və ya assosiasiya olunmuş N-H- və ya OH- qrupların valent rəqsləri	Spirtlər, fenollar, karbon turşuları, aminlər, amid- lər
3305	$\equiv \text{C}-\text{H}$ valent rəqsləri	Alqinlər
3100-3000	$= \text{C}-\text{H}$ valent rəqsləri	Arenlər, alqenlər
3000-2300	$\text{C}-\text{H}$ valent rəqsləri	Metil və ya metilen qrup- ları, alkanlar
2800-2700	$\text{C}-\text{H}$ valent rəqsləri	Aldehidlər
600-2550	$\text{S}-\text{H}$ valent rəqsləri	Tiollar
2300-2100	$\text{C} \equiv \text{C}$ və ya $\text{C} \equiv \text{N}$ valent rəqsləri	Alkinlər, nitrillər
1800-1600	$\text{C}=\text{O}$ valent rəqsləri	Aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları və onların törəmələri
1680-1500	$\text{C}=\text{C}$ valent rəqsləri	Alqenlər, aromatik bir- ləşmələr
1600-1500	$\text{N}=\text{O}$ valent rəqsləri	Nitrobirləşmələr
1470-570	$=\text{C}-\text{H}$ və $-\text{C}-\text{H}$ deformasiya rəqsləri	Alqenlər, alkanlar, aromatik birləşmələr
1360-1030	$\text{C}-\text{N}$ valent rəqsləri	Aminlər, amidlər
1290-1050	$\text{C}-\text{O}$ valent rəqsləri	Spirtlər, sadə və mürəkkəb efirlər
1335-1310	$\text{S}=\text{O}$ valent rəqsləri	Sulfonlar
1000-700	$\text{C}-\text{C}$ skelet rəqsləri və $=\text{C}-\text{H}$ deformasiya rəqsləri	Karbohidrogen skelet
780-550	$\text{C}-\text{X}$ valent rəqsləri	Halogenli üzvi birləşmələr

21.6 şəklindəki əyrilərin minimumları hansı dalğa ədədlərində udulmanın ən çox olduğunu göstərir. Göründüyü kimi, bu birləşmələrin infraqırmızı spektrlərinin forması bir-birinə bənzəyir. Bu, onunla izah olunur ki, spektri yaradan SO_4^{2-} və MnO_4^- ionları eyni bir tetraedrik quruluşa malikdir. Tetraedrik ionlar və molekulalar üçün valent və deformasiya rəqslərinin forması eynidir, yəni onlar eyni udma dalğa ədədləri çoxluğuna malikdir. Lakin bununla yanaşı, Mn-O və S-O rabitələrinin sərtliyi müxtəlif olduğundan spektrdə udma maksimumları üst-üstə düşmür, yəni onlara uyğun dalğa ədədləri müxtəlifdir.

§ 21.6. Mikrodalğa spektroskopiyası

Mikrodalğa şüalanması qaz molekullarının fırlanma enerjisinin və ya kristal qəfəsdə atomların rəqs enerjisinin dəyişməsi nəticəsində baş verir. Spekrin mikrodalğa oblastı uzaq infraqırmızı oblast ilə radiotezlik oblastı arasında yerləşir. Digər spektrlərdən fərqli olaraq, mikrodalğa spektrində tezliklər qrupu olmur. Buna səbəb odur ki, bu spektr molekulun quruluş xüsusiyyətləri ilə deyil, ətalət momentləri ilə əlaqədardır. Mikrodalğa spektrində yalnız müəyyən dalğa uzunluğu udulur və bu da diskret xətlərdən ibarət olan spektr verir. Mikrodalğa spektroskopiyası metodu kimyəvi quruluşca yaxın olan maddələri bir-birindən fərqləndirməyə imkan verir. Bu da onunla əlaqədardır ki, infraqırmızı oblastda ölçmə dəqiqliyi 1 sm^{-1} olduğu halda mikrodalğa oblastında 10^{-8} sm^{-1} tərtibindədir.

Mikrodalğa spektrində udma intensivliyi molekulun elektrik dipol momentindən, fırlanma keçidlərindən və həm də rəqslərin tezliyindən asılıdır. Məhz buna görə də metodun həssaslığı çox da yüksək deyildir və konsentrasiya 1%-dən çox olduqda maddəni tədqiq etməyə imkan verir.

Mikrodalğa spektroskopiyası metodu molekulun elektrik dipol momentini, molekulda atomların nüvələri arasındakı məsafəni və kimyəvi rabitələr arasındakı bucaqları təyin etməyə imkan verir.

Mikrodalğa spektroskopiyası metodunun tətbiqlərini məhdudlaşdıran iki mühüm amil vardır:

1) Yalnız qaz halında olan maddənin mikrodalğa spektrini almaq mümkündür və özü də bu zaman qazın təzyiqi ən çoxu 10^{-3} mm ç , sət olmalıdır.

2) Əsas halda molekulun sıfırdan fərqli sabit dipol momenti olmalıdır. Yalnız bu zaman mikrodalğaların udulması mümkündür. Çünki fırlanma nəticəsində molekulda dipol momenti yaranır.

Mikrodalğa spektroskopiyasının tətbiqinə aid bəzi misallara baxaq.

Məlumdur ki, ikiatomlu molekulların fırlanma enerjisi

$$E = hBJ(J + 1) \quad (21.2)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada $J=0, 1, 2, \dots$ fırlanma kvant ədədi, h -Plank sabiti, B - fırlanma sabitidir:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (21.3)$$

(21.3) ifadəsində I – ətalət momentidir.

$E=h\nu$ olduğundan (21.2) ifadəsinə əsasən tezlik üçün

$$\nu = BJ(J + 1) \quad (21.4)$$

alırıq. Mikrodalğa spektri üçün yuxarıda qeyd etdiyimiz məhdudiyyətlərindən başqa seçmə qaydası da mövcuddur. Bu qaydaya görə yalnız $\Delta J = \pm 1$ olan udulma və ya buraxma keçidləri mümkündür. Ona görə də ən böyük dalğa uzunluğuna (ən kiçik enerji dəyişməsinə) uyğun keçid $J=0$ halından $J=1$ halına keçid olacaqdır. Bu keçid üçün

$$\Delta \nu = 2B = \frac{2h}{8\pi^2 I} \quad (21.5)$$

alırıq.

Spektrdə digər bütün xətlər daha kiçik dalğa uzunluğuna malik olur və bir-birindən $2B$ məsafəsində yerləşir, yəni $\nu = B |J(J + 1) - J(J + 1)|$. Burada O - yuxarı, J - aşağı fırlanma səviyyəsinə uyğun kvant ədədidir.

Spektrlərdən $\Delta \nu$ kəmiyyətini tapmaq və (21.5) düsturuna əsasən molekulun I ətalət momentini hesablamaq olar. I ətalət momentini bilərək isə ikiatomlu molekulda nüvələr arasında tarazlıq məsafəsini

$$I = MR_0^2 \quad (21.6)$$

düsturuna əsasən tapmaq olar. Burada M -ikiatomlu molekulun gətirilmiş kütləsidir.

Qeyd edək ki, baxdığımız hal sərt rotatora uyğundur; yəni fərz olunur ki, fırlanma zamanı molekulda atomlar rəqs etmirlər. Lakin aydındır ki, mərkəzdən qaçma qüvvəsinin təsiri nəticəsində fırlanma zamanı rəqslər də baş verir. Məhz buna görə də rabitənin uzunluğu (və deməli, I) J kvant ədədinin böyük qiymətlərində böyük olacaq və J böyüdükcə spektrdə piklər arasındakı məsafə azacıq kiçiləcəkdir.

Çoxatomlu molekullarda ətalət momenti atomlar arasındakı məsafələrdən və valent bucaqlarından (21.6) düsturuna nisbətən daha mürəkkəb şəkildə asılıdır. Ona görə də molekulun bütün quruluş parametrlərini təyin etmək üçün bir neçə tənlik daxil olan tənliklər sistemini həll etmək lazım gəlir. Bu tənliklər sistemini həll etməyə imkan verən kifayət qədər təcrübi kəmiyyətləri spektrdən əldə etmək

üçün izotop əvəzləməsindən istifadə edilir. Məsələn, piridin molekulu üçün altı dənə izotop molekulun (piridin, 2-deyteropiridin, 3-deyteropiridin, 4-deyteropiridin, piridin-2-C¹³ və piridin 3-C¹³) mikrodalğa spektrindən istifadə etmişlər.

Mikrodalğa spektroskopiyası Ştark effektinə əsasən molekulun dipol momentini dəqiq təyin etməyə imkan verir. Belə ki, tədqiq olunan nümunəni elektrik sahəsində yerləşdirdikdə fırlanma enerji səviyyələrinin (spektrdə isə fırlanma xətlərinin) parçalanması baş verir. Bu parçalanmanın qiyməti molekulun μ dipol momentindən və tətbiq olunan elektrik sahəsinin E intensivliyindən xətti molekul üçün $\Delta\nu \sim (\mu E)^2$ simmetrik fırfıra növlü molekul üçün isə $\Delta\nu \sim \mu E$ kimi asılıdır. (Simmetrik fırfıra növlü molekul üçün baş ətalət momentləri arasında $I_A \neq I_B = I_C, I_A \neq 0$ münasibəti ödənilir.) Beləliklə, mikrodalğa spektrində Ştark sürüşməsinə müşahidə edərək molekulun dipol momentlərini dəqiq təyin etmək olar. Doğrudan da, ölçmələr çox kəskin seyrəldilmiş qaz halında aparıldığından molekullararası qarşılıqlı təsir, həlledicinin təsiri və s. bu kimi kənar amillərin təsiri aradan qalxır və molekulun dipol momentinin dəqiq qiymətini tapmış oluruq.

Mikrodalğa spektroskopiyası vasitəsilə bəzi molekul üçün tapılmış parametrlər 21.5 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 21.5

Bəzi molekulun mikrodalğa spektroskopiyası vasitəsilə tapılmış xarakteristikası

Molekul	Rabitənin uzunluğu	Valent bucağı, dər	Dipol momenti, D (ştark effekti üzrə)
NaCl	0,23606±0,00001	-	8,5±0,2
OCS	0,1164±0,0001 (CO) 0,1559±0,0001 (CS)	-	0,712±0,004
HCN	0,106317±0,000005 (CH)	-	2,986±0,004
NH ₃	0,1008±0,004	107,3±0,2	1,47±0,01
CH ₃ Cl	0,10959±0,00005 (CH)	108,0±0,2 (HCH)	1,871±0,005
H ₂ O	0,09584±0,000005	104,5±0,3	1,846±0,005
O ₃	0,1278±0,0002	116,8±0,5	0,53±0,02

Mövzu № 7. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasının əsasları. Rezonans udulma şərti.

Nüvə maqnit rezonansının elmi əsasları

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

§1. Nüvə maqnit rezonans udulması

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

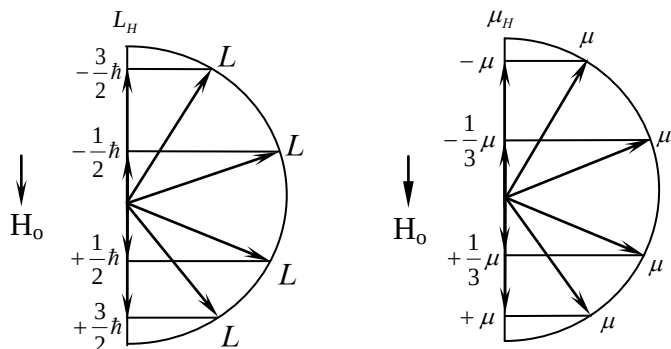
$$L = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar \quad (1.1)$$

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

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

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

Nüvənin maqnit momenti də xarici sahədə kvantlanır və onun sahə istiqamətində



Шякил 1.1

proyeksiyası (maqnit momentinin uzunluğu $\sqrt{\frac{J-1}{J}} \cdot \mu$ -yə bərabərdir) $\frac{m\mu}{J}$ - kəmiyyətinin $2J+1$ sayda qiymətləri ilə təyin olunur.

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

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

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

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

münasibətilə əlaqədardırlar. Burada γ_H – hiromaqnit nisbəti, m_H – nüvənin kütləsi, c – işığın vakuumdakı sürətidir.

§2. Nüvələrin maqnit sahəsində enerji səviyyələri

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

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

Burada E_o – sərbəst nüvənin enerjisi, ΔE enerjinin dəyişməsi və ya nüvənin xarici sahədə potensial enerjisidir.

Xarici maqnit sahəsində nüvənin potensial enerjisi isə

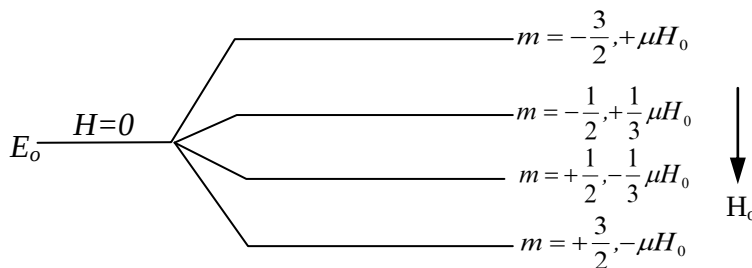
$$\Delta E = -(\vec{\mu}\vec{H}) = -\mu H_o \cos\alpha = -\mu_H H_o \quad (2.2)$$

olur. Burada μ_H - nüvənin maqnit momentinin sahə istiqamətindəki proeksiyasıdır. Proeksiyaların (1.3) qiymətlərini nəzərə alsaq, onda nüvənin ΔE enerjisi

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

diskret qiymətlərini alar. Xarici sahə olmadıqda nüvənin enerji halı cırılmış olur, ($2J+1$ sayda halın enerjisi eyni bir E_o qiymətinə malik olur), xarici sahədə isə bu cırılma aradan qalxır və enerji səviyyəsi $2J+1$ sayda enerji səviyyəsinə parçalanır.

Spini $J = \frac{3}{2}$ olan nüvə üçün enerji səviyyəsinin maqnit sahəsində parçalanması 2.1 şəklində



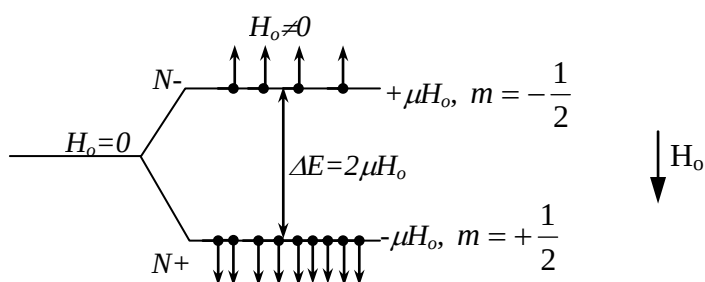
Səkil 2.1

göstərilmişdir. Əgər nüvənin spini $J = \frac{1}{2}$ olarsa, maqnit sahəsi olmadıqda onun ikiqat cırılmış enerji səviyyəsi, maqnit sahəsində iki alt səviyyəyə parçalanacaq.

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

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

Burada N_+ və N_- , uyğun olaraq, aşağı (əsas) və yuxarı (həyəcanlanmış) səviyyələrdə yerləşən



Шякил 2.2

nüvələrin sayı, T – mütləq temperaturdur.

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

§3. Maqnit rezonans udulması

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

$$h\nu_o = 2\mu H_o \quad (3.1)$$

enerji kvantını udaraq yuxarı (həyəcanlanmış) səviyyəyə keçirlər. Bu hadisə nüvə maqnit rezonans udulması adlanır. $\omega_o = 2\pi\nu_o$ və $\gamma = \frac{\mu}{J\hbar}$ olduğunu nəzərə alsaq (3.1) ifadəsini başqa cür də yazmaq olar.

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

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

Nüvə maqnit rezonansının kvantmexaniki nəzəriyyəsi Blomberqen, Persell, Paund

tərəfindən, klassik nəzəriyyəsi isə Blox tərəfindən verilmişdir. 3.1 şəkildə nüvə maqnit rezonansına klassik və kvant mexaniki baxımların müqayisəsi verilmişdir.

1. Sabit bircinsli xarici maqnit sahəsi H_0 və dəyişən elektromaqnit sahəsi H_1 olmadıqda ($H_0=0$, $H_1=0$) kvant mexaniki baxımdan spini $J = \frac{1}{2}$ olan nüvə sistemi ikiqat cırlaşmış olur.

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

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

2. Nüvə sistemi sabit bircinsli xarici maqnit sahəsinə (H_0) gətirilir, sistemdə cırlaşma aradan qalxır, nüvələr hər iki səviyyədə Bolsman paylanmasına uyğun olaraq paylanırlar. Klassik baxımdan isə nüvələrin maqnit momenti xarici maqnit sahəsi ətrafında Larmor tezliyi ilə $\left(\omega_o = \omega_L = \frac{eH}{2mc}\right)$ fırlanırlar. Bunun səbəbi maqnit sahəsinin nüvənin maqnit momentinə təsir etdiyi cüt qüvvənin yaratdığı $\vec{\delta} = (\vec{M} \times \vec{H})$ fırlanma momentidir. Bu zaman maqnit momentinin xarici sahədəki hərəkətinin klassik tənliyi:

Mövzu № 8. Nüvə relaksasiya prosesləri. Spin-qəfəs və spin-spin qarşılıqlı təsirlər. BPP nəzəriyyəsi.

§4. Spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri

Maqnit momentləri arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almayacaq dərəcədə zəif qəbul etsək, onda izolə edilmiş nüvənin enerji səviyyəsini bütün nüvələrin enerji səviyyələri kimi qəbul etmək olar. Lakin maqnit momentləri arasındakı məhz bu zəif qarşılıqlı təsir nəticəsində nüvə sistemi istilik tarazlığında olur. Nüvə maqnit momentlərinə malik olan cismi "qəfəs" adlandıraraq. "Qəfəs" cismin spin sərbəstlik dərəcəsindən başqa bütün sərbəstlik dərəcələrini özündə cəmləşdirir. Sərbəstlik dərəcələrindəki bu fərq spin sistemi ilə "qəfəs"-in istilik tutumlarının fərqi yaradır. Aydın ki, "qəfəs"-in istilik tutumu spin sisteminin istilik tutumundan xeyli böyükdür. Əgər spin sisteminin və qəfəsin hər birinin daxilindəki qarşılıqlı təsirlərin onların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirindən çox böyük olduğunu nəzərə alsaq, ayrıca spin temperaturu və qəfəs temperaturu haqqında danışa bilərik. Bu iki sistem arasındakı zəif qarşılıqlı təsir onları müəyyən bir temperaturda, yəni qəfəsin temperaturunda tarazlığa gətirir. Tarazlıqda nüvələrin enerji səviyyələrindəki məskunluqlar fərqi $n_0 = N_+ - N_-$ işarə edək. Sistemi, tezliyi rezonans tezliyinə bərabər olan elektromaqnit sahəsinə gətirdikdə, nüvələr $h\nu_0$ enerjisini udaraq yuxarı səviyyəyə (şəkil 2.2) keçirlər. Bu udulma $N_+ > N_-$ olması hesabına baş verir, çünki Eynşteynin əmsallar nəzəriyyəsinə görə aşağı səviyyədən yuxarı səviyyəyə və əksinə məcburi keçidlərin ehtimalları (P_+ və P_-) bir-birinə bərabərdir.

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

P_+ əsas haldan həyəcanlanmış hala keçidin, P_- isə yuxarı səviyyədən aşağı səviyyəyə keçidin ehtimalıdır. Elə buna görə də bir saniyədə 1 sm³-də udulan $N_+ \cdot P_+ \cdot h\nu$ enerjisi şüalanan $P_- \cdot N_- \cdot h\nu$ enerjisindən böyük olur:

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

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

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

Doğrudan da, tarazlıq halında

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

olduğunu nəzərə alsaq

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

olar. Buna görə də

$$W_- = W \left(1 + \frac{2\mu H}{kT} \right)$$

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

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

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

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

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

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

alırıq. Buradan

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

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

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

qiymətini alırıq.

Ona görə (4.8) ifadəsi

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

şəklinə düşər. Buradan

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

və ya

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

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

$$\ln C = \ln(n_\delta - n_o) \quad (4.13)$$

Onda (4.12) tənliyi

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

şəklini alar. Buradan

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

və ya

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

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

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

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

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

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

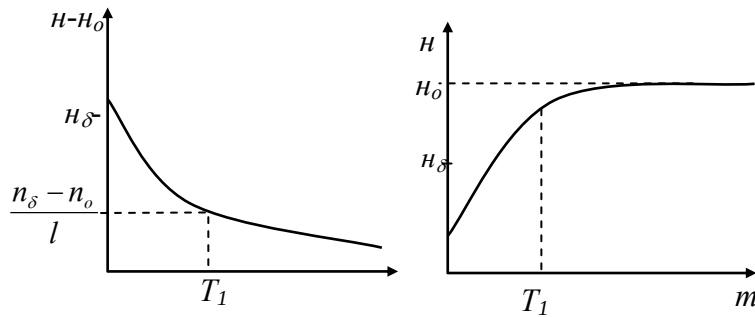
$$n - n_o = \frac{n_\delta - n_o}{e} \quad (4.19)$$

olar. T_1 – müddəti spin-qəfəs qarşılıqlı təsir müddəti və ya spin-qəfəs relaksasiya müddəti adlanır. Bu müddətin tərs qiyməti $\left(\frac{1}{T_1}\right)$ spin sistemi ilə qəfəs arasında istilik tarazlığının yaranma sürətidir. Say artıqlığının n və tarazlıqdan kənara çıxmanın $(n - n_o)$ zamandan asılılıq qrafikləri 4.1 şəklində göstərilmişdir.

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

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

kimi təyin olunur. Tarazlıqda spin temperaturu T_s qəfəs temperaturuna (T_o) bərabər olur. Xarici elektromaqnit sahəsinin təsiri kəsildikdən sonra nüvə sisteminin tarazlığa gəlməsi, yuxarıda göstəriləndiyi kimi, spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri hesabına yaranır və



Шякил 4.1

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

tənliyi ilə xarakterizə olunur.

Xarici elektromaqnit sahəsi (H_1) kəsilməz təsir etdikdə isə, tənliyə sahə hesabına olan səviyyələrarası məcburi keçidləri xarakterizə edən hədd də əlavə olunmalıdır. Bir saniyədə vahid həcmdə aşağı səviyyədən yuxarı səviyyəyə məcburi keçidlər hesabına keçən nüvələrin

sayı N_+P_+ yuxarı səviyədən aşağı səviyyəyə keçən nüvələrin sayı N_-P_- və $P_+=P_-$ olduğundan say artıqlığının dəyişməsi üçün $2N_-P_- - 2N_+P_+ = -2P(N_+ - N_-) = -2Pn$ alarıq. Burada $P_+=P_-=P$ məcburi keçidlərin ehtimalıdır. Onda (4.21) tənliyi əvəzinə $H_1 \neq 0$ halı üçün

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

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

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

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

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

alarıq. Bu ifadədən görünür ki, həm P -nin, həm də T_1 -in artması $\frac{n_s}{n_o}$ - nisbətini azaldır və onu sıfıra, yəni sistemi doyma halına yaxınlaşdırır. Bu isə o deməkdir ki, enerjinin sonrakı udulması sıfıra yaxınlaşır. Bu səbəbdən

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

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

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

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

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

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

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

və ya (4.25)-i nəzərə alsaq

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

olar.

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

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

ifadəsini alırıq.

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

$$n_o = \frac{N \mu H_o}{k T_o}, \quad n_s = \frac{N \mu H_o}{k T_s}. \quad (4.31)$$

T_s spin temperaturunun

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

qiymətini alırıq.

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

§5. Spin-spin qarşılıqlı təsiri

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

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

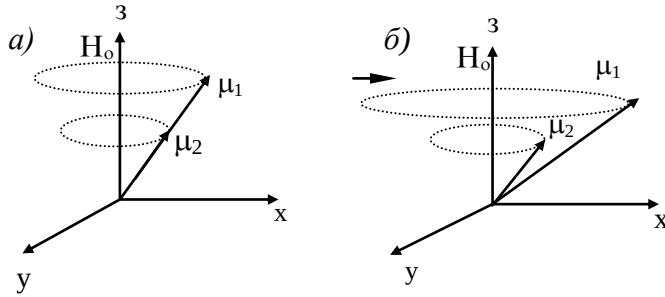
olar.

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

sahə ətrafında eyni bir Larmor tezliyi ($\omega_o = \gamma H_o$) ilə deyil,

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

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



Şəkil 5.1

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

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

Mövzu № 9. Rezonans xəttinin eni, doyma hadisəsi. Blox nəzəriyyəsi. EPR metodu.

§21. Mübadilə prosesləri və NMR

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

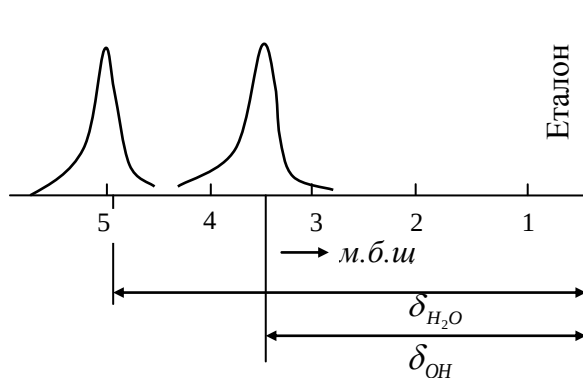
Bircinsli xarici maqnit sahəsində nüvənin stasionar hərəkəti ya molekullarası mübadilə və molekul daxili fırlanma kimi təbii proseslər, ya da müəyyən eksperimental texnika vasitəsilə yaradılmış şərait hesabına pozula bilər. Bu hadisələrin hamısı nüvələrin zamana görə ortalananmış təsirə malik olması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

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

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

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

Əksinə, əgər bu iki qrupların protonları arasındakı mübadilə sürəti çox böyük olarsa, onda



Шякил 21.1

müəyyən orta maqnit sahəsinə uyğun bir spektral xətt müşahidə olunur.

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

Yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin tezliyi ilə fırlanan koordinat sistemində maqnitləşmə vektorunun komponentlərinin (u və v) zamandan asılı olaraq dəyişməsi §9-da göstərildiyi kimi

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

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

tənlikləri ilə ifadə olunur. Göründüyü kimi, bu tənliklərə

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

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

$$\frac{d\Phi}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega) \right] \Phi = -i\gamma H_1 M_0 \quad (21.4)$$

ifadəsini alırıq.

Məlum olduğu kimi, makroskopik moment üçün Blox tənliyi ən sadə hal üçün, yəni bütün nüvələr eyni xarici H_0 maqnit sahəsində olduqda tətbiq olunur. Lakin, əgər nüvənin iki tarazlıq halına müxtəlif ekranlaşma sabitləri və kimyəvi sürüşmələr uyğun gəlsə, onda bu tənlikləri tətbiq etmək olar. Belə halda iki əhatəyə (A və B) uyğun olaraq (H_A və H_B) iki Larmor tezliklərinin (ω_L^A və ω_L^B) olduğunu nəzərə almaq lazımdır. Onda hər iki əhatəyə uyğun Larmor tezliklərini

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

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

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

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

olar.

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

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

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

alırıq. Burada α_A və α_B

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

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

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

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

Tutaq ki, bütün nüvələr həmişə müəyyən vəziyyətlərdə olurlar və vaxtaşırı bir vəziyyətdən digərinə sıçrayışla keçir və özü də keçid zamanı presessiya proseslərini nəzərə almamaq olar.

Təbiidir ki, belə şəraitdə nüvələrin eyni vəziyyətlər arasındakı mübadiləsi tənliklərdə heç bir dəyişikliklərə səbəb olmayacaq. Ona görə də nüvələrin müxtəlif A və B vəziyyətləri arasındakı mübadilə prosesinə baxaq. Nüvənin A vəziyyətindən B vəziyyətinə bir saniyədə keçmə ehtimalını $\frac{1}{\tau_A}$, B vəziyyətindən A vəziyyətinə keçmə ehtimalını isə $\frac{1}{\tau_B}$ ilə işarə edək. Onda τ_A və τ_B - nüvənin, uyğun olaraq, A və B vəziyyətindəki orta yaşama müddətləri olacaqlar. Nüvənin A və B vəziyyətlərində P_A və P_B olması ehtimalları τ_A və τ_B ilə

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

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

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

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

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

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

Çox kiçik sürətlərlə keçmə halında, yəni

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

olan halda

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

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

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

alırıq.

1. Yavaş mübadilə (kiçik sürətli mübadilə)

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

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

şərtini ödəyirlərsə, onda bu hallar arasında mübadilə prosesi yavaş adlanır. Əgər elektromaqnit sahəsinin ω tezliyi ω_A -ya çox yaxındırsa və ω_B -dən kəskin fərqlənirsə, bu zaman nüvənin A vəziyyəti müşahidə olunur və onda

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

olar. (21.14) tənliyindən stasionar hal üçün

$$\Phi \approx \Phi_A \approx -i\gamma H_1 M_0 \frac{P_A \tau_A}{1 + \alpha_A \cdot \tau_A} \quad (21.10)$$

yazmaq olar. Φ kompleks kəmiyyət olduğundan

$$u + i\nu = -i\gamma H_1 M_0 \frac{P_A \tau_A}{1 + \alpha_A \cdot \tau_A} \quad (21.22)$$

yaza bilərik. Burada α_A -nın (21.10) dakı qiymətini yazsaq

$$\begin{aligned} u + i\nu &= -i\gamma H_1 M_0 \frac{P_A \tau_A}{1 + \left[\frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_A - \omega) \right] \tau_A} = \\ &= -i\gamma H_1 M_0 \frac{P_A}{\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_A - \omega)} \end{aligned} \quad (21.23)$$

alırıq. Burada

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

əvəzləməsi etsək

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

olar.

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

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

alırıq.

Buradan nüvə maqnit rezonans udulmasını xarakterizə edən kompleks Φ_A kəmiyyətinin xəyali hissəsi üçün

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

olduğu görünür.

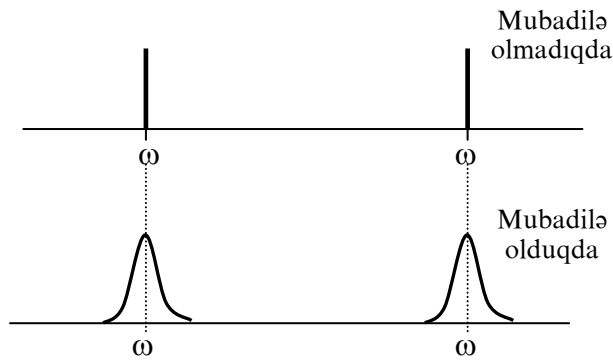
Beləliklə, nüvələrin iki A və B vəziyyətləri arasında kiçik sürətli mübadilə zamanı NMR xətti ya A vəziyyətinə uyğun ω_A tezliyində, ya da B vəziyyətinə uyğun ω_B tezliyində müşahidə olunur. Hər iki halda rezonans xətti enlənmiş olur (şəkil 21.2). Bu enlənmələr uyğun olaraq

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

və

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

kimi olurlar. Bu düsturlardan görünür ki, mübadilə nəticəsində rezonans xətlərinin enlənməsi



Шякил 21.2

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

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

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

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

2. Sürətli mübadilə

Nüvələrin iki vəziyyət arasında çox sürətli mübadilədə olmaları kimi limit halında τ_A və τ_B çox kiçik olurlar, yəni

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

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

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

ifadəsini alırıq. Bu ifadənin xəyali hissəsi isə

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

olar. Bu isə udulma tezliyi

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

eni isə

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

ilə ifadə olunan rezonans xəttinə uyğun gəlir.

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

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

3. Aralıq sürətli mübadilə

Nüvələrin A və B vəziyyətlərindəki τ_A və τ_B yaşama müddətləri

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

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

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

ifadəsi alınır. Burada aşağıdakı işarələmələr qəbul olunmuşdur:

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

və

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

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

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

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

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

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

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

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

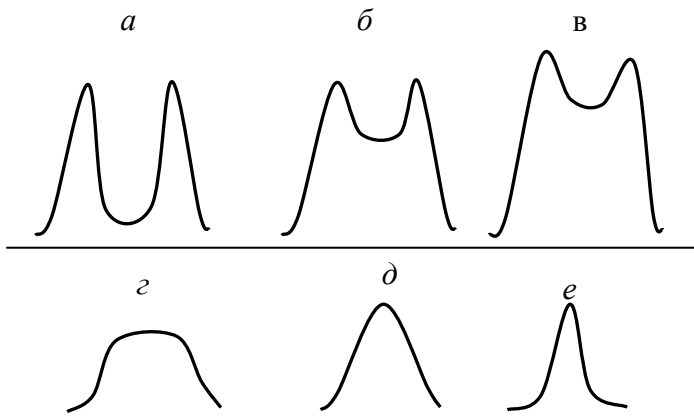
$$\nu = -\frac{1}{4} \gamma H_1 M_0 \frac{\tau(\omega_A - \omega_B)^2}{\left[\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \omega \right]^2 + \tau^2(\omega_A - \omega_B)^2(\omega_B - \omega)^2} \quad (21.46)$$

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

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

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

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



Шякил

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

Asanlıqla görmək olar ki, τ -nün böyük qiymətlərində ν_A və ν_B tezliklərinə uyğun iki rezonans xətti, δ -nın kiçik qiymətlərində isə bu xətlərin ortasında yerləşən bir xətt alınır. 21.3 şəklindən göründüyü kimi mübadilənin sürəti sıfıra bərabər olduqda, yəni τ -nün böyük qiymətlərində iki ensiz rezonans xətti alınır. Mübadilənin sürəti artdıqca, yəni τ - azaldıqca xətlər enlənir və bir-birinə yaxınlaşırlar. Mübadilə sürətinin və yaşama müddətinin

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

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

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

yazmaq olar.

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

4. Nüvələrin bir neçə tarazlıq halları

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

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

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

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

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

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

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

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

sıfırdan fərqli olur.

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

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

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

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

kəmiyyətinin xəyali hissəsini götürmək lazımdır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, yavaş mübadilə prosesləri rezonans xəttini yalnız enləndirir.

$\frac{d\Phi_j}{dt} = 0$ şərti daxilində (21.53) tənliyinin həlli

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

şəklində olur. Buradan isə rezonans xəttinin eni üçün

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

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

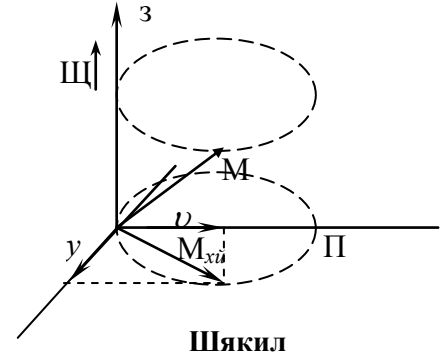
Beləliklə, əgər xəttin $\frac{1}{T_{2j}}$ enini artıran digər səbəblər məlum olarsa, nüvənin j halında yaşama müddətini rezonans xəttinin enindən hesablamaq olar.

§22. Nüvə induksiya. **Rezonans xəttini yavaş keçmə**

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

Bu hadisə nüvə induksiya adlandırılmışdır. Nüvə induksiya hadisəsini aydın başa düşmək üçün nüvə maqnit momentinin ω_o və ω kəmiyyətlərinin verilmiş qiymətlərində (9.11) tənlikləri ilə təyin olunan u və v komponentlərinin fırlanan koordinat sistemində özünü necə aparmasına baxaq. Qeyd edək ki, nüvə maqnit rezonansı təcrübələrində adətən yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin tezliyi sabit saxlanılır və xarici statik H_o maqnit sahəsinə dəyişməklə nüvə sistemi rezonans halından keçir. Blox tənliklərinin stasionar həllinin tətbiq edilməsinin mümkün olması üçün H_o sahəsinin dəyişməsi sürəti kifayət qədər kiçik olmalıdır. Əgər u və v üçün (9.11) ifadələri ödənirsə, onda rezonans xəttindən yavaş keçmə şərtinin də ödəndiyini hesab etmək olar. Doyma olmadıqda, yəni H_1 -in kiçik qiymətlərində maqnit momentinin statik sahəyə perpendikulyar M_{xy} komponenti fırlanan sistemdə koordinat başlanğıcından keçən çevrə cızır (şəkil 22.1).

Statik sahənin H_0 qiyməti öz rezonans qiymətindən ($\omega_0 = \gamma H_0$) kəskin fərqləndikdə u və v komponentləri yoxa çıxırlar. H_0 öz rezonans qiymətinə yaxınlaşdıqda $\vec{M}_{xy}$ vektorunun ucu çevrə boyunca hərəkət edərək P nöqtəsinə yaxınlaşır, bu nöqtəni keçərək geri qayıdır və çevrəni qapayır. H_0 sahəsi rezonans qiymətindən keçdikdə nüvə induksiya hadisəsində gah u , gah da v komponenti müşahidə olunur. Faradey qanununa görə induksiya zamanı sarğacın uclarında meydana çıxan V gərginliyi Y oxu boyunca induksiya olunan maqnit momentinin dəyişmə sürəti ilə mütənasib olacaqdır.



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

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

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

alırıq. Onda gərginlik üçün

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

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

$$v = \frac{\omega \cdot \chi_0 H_0 \cdot \gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} \quad (22.4)$$

ifadəsi ilə, U komponentinə uyğun rezonans signalı isə

$$u = \frac{\omega \chi_0 \cdot H_0 \gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} \quad (22.5)$$

ifadəsi ilə mütənasib olmalıdır.

Optimal təcrübü şəraitdə, yəni

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

olduqda NMR udma signalının amplitud gərginliyi

$$V \sim \omega_0 \chi_0 H_0 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (22.7)$$

və ya χ_0 -in qiymətini nəzərə alsaq

$$V \sim N \frac{J+1}{J} \frac{\mu^2}{T} \omega_0 \cdot H_0 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (22.8)$$

olacaqdır.

Bəzi hallarda, alınan nəticələri kəmiyyətcə təhlil etmək üçün udmanın rezonans xəttinin sahəsini ölçməklə tapılmış intensivlik ilə NMR signalının amplitudunu ölçməklə tapılmış

intensivliyi müqayisə etmək və bu intensivliklərin H_1 -dən və relaksasiya müddətlərindən asılılıqlarını bilmək böyük əhəmiyyət kəsb edir. (22.4) ifadəsini integrallasaq rezonans xəttinin sahəsi (A_a) üçün

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

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

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

yaza bilərik.

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

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

qiymətində ekstremal nöqtələrə malik olur. Bu nöqtələrdə dispersiya siqnalının amplitudun

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

ifadəsi ilə təyin olunur.

(22.10) və (22.12) ifadələrindən görünür ki, H_1 sahəsi sonsuz böyük olduqda dispersiya siqnalının amplitudu sabit kəmiyyətə, udma siqnalının amplitudu isə sıfıra yaxınlaşır. Dispersiya siqnalının istənilən yarısının qurşayanının əhatə etdiyi sahə sonsuz böyük olur. Lakin integral intensivlik üçün (22.11)-i nəzərə almaqla (τ)-i ω_o -a uyğun gələn nöqtə ilə ekstremal nöqtələr arasındakı oblastı nəzərə almasaq, ω -ya görə integrallasaq T_1 və T_2 -dən asılı olmayan sadə ifadə alırıq:

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

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

§23. Rezonans xəttini keçmə sürətindən asılı olan proseslər

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

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

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, yüksək tezlikli H_1 sahəsi rezonansa yaxın oblastda vahid həcmə M maqnit momentini H_o -a paralel tarazlıq istiqamətindən aralayır. Rezonansdan yavaş keçmə şərti ödəndikdə Blox tənliklərinin stasionar həllinə uyğun olaraq $\vec{M}$ vektoru, H_o -ın qiyməti öz rezonans qiymətindən uzaqlaşdıqdan sonra özünün tarazlıq istiqamətinə qayıdacaqdır. Lakin H_o sahəsinin dəyişmə sürəti böyük olduqda maqnit momenti vektoru

sahənin arxasınca ona çatmağa macal tapmır. Ona görə də maqnit momenti vektoru müəyyən müddətdə qeyri-tarazlıq vəziyyətində qalır. H_0 sahəsi rezonans qiymətindən xeyli uzaqlaşdıqdan sonra H_1 sahəsi artıq $\vec{M}$ vektoruna effektiv təsir göstərə bilmir. Belə halda $\vec{M}$ vektoru sadəcə olaraq H_0 ətrafında özünün eninə komponentləri sıfıra bərabər olana qədər, yəni eninə relaksasiya müddəti (T_2) ərzində presessiya edəcəkdir. Bu müddət ərzində maqnit momenti vektoru $\vec{M}$ və $\vec{H}_1$ maqnit sahəsi vektoru H_0 -ın ətrafında müxtəlif sürətlərlə fırlanacaqlar. Bu vektorlar vaxtaşırı bir-biri ilə eyni fazada və bir-birinə nəzərən fazaca 90° sürüşmüş olacaqlar. Bu səbəbdən rezonansdan uzaqlaşdıqdan sonra udma signalının H_1 -ə nisbətən 90° sürüşmüş komponentində bir sıra rəqslər müşahidə olunur.

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

Onda

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

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

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

Nəhayət, relaksasiya nəticəsində eninə komponentlərin yox olmasını nəzərə alan $e^{-\frac{t}{T_2}}$ vuruğunu daxil edərək sabit vuruq dəqiqliyi ilə NMR signalının formasını

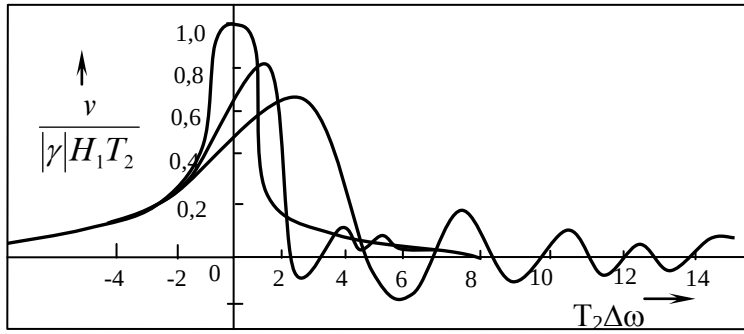
$$\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos \frac{at^2}{2} \quad (23.3)$$

kimi ifadə ilə tapa bilərik. Tezlik vahidlərində isə (23.3) ifadəsi

$$\exp\left(-\frac{\Delta\omega}{aT_2}\right) \cos \frac{\frac{1}{2}(\Delta\omega)^2}{a} \quad (23.4)$$

kimi olar. Burada $\Delta\omega$ Larmor tezliyi ilə işçi tezliyin ani qiyməti arasındakı fərqə bərabərdir. Rəqslərin sönməsi nisbətən yavaş olduqda rezonans tezliyindən uzaqlarda bu rəqslərin iki maksimumları arasındakı məsafə

$$\delta(\Delta\omega) = \frac{2\pi a}{\Delta\omega} \quad (23.5)$$



Шякил 23.1

olar. Rezonansa yaxın oblastlarda H_1 -in təsiri nəzərə alınmadığından göstərilən nəticələr təxmini xarakter daşıyır. Həm H_1 -in təsirini, həm də doyma effektlərini nəzərə almaqla aparılan hesablamalar nəticəsində, a bucaq təcilinin (NMR siqnallarından sürətlə keçmə sürəti) böyük qiymətlərində (23.3) və (23.4) asimptotik ifadələrinin doğruluğu göstərilmişdir.

Lakin a təcilinin kiçik qiymətlərində, məsələn, $a \leq \frac{1}{4} T_2^{-2}$ qiymətlərində sönən rəqslər ya çox kiçik intensivliyə malik olur, ya da ki, ümumiyyətlə əmələ gəlmirlər.

Qeyd etmək lazımdır ki, rezonans xəttinin eni maqnit sahəsinin qeyri-bircinsliliyi ilə deyil, məhz eninə relaksasiya müddəti T_2 ilə müəyyən edildiyi halda, (23.4) ifadəsindən eninə relaksasiya müddətlərini təyin etmək olar.

Əgər rezonansdan yavaş keçdikdə spektr iki komponentdən ibarət olarsa, onda rezonans oblastından kifayət qədər böyük sürətlə keçdikdə bu komponentlərin sönən rəqsləri interferensiya edirlər və belə halda meydana çıxan titrəmələr eyni intensivliyə bərabər rezonans xətləri üçün 23.1 şəklində göstərilmişdir.

İnterferensiya edən siqnalları (23.3)-ə uyğun olaraq

$$V_1(t) = V_o \exp\left(-\frac{t}{T^2}\right) \cos \frac{1}{2} at^2 \quad (23.6)$$

$$V_2(t) = V_o \exp\left(-\frac{t}{T^2}\right) \cos \frac{1}{2} a(t-t_o)^2 \quad (23.7)$$

kimi götürsək iki rezonans impulsu arasındakı məsafə

$$t_o = \frac{2\pi J}{a} \quad (23.8)$$

qiymətini alar. Burada J interferensiya edən siqnallar arasındakı herslərlə ifadə olunmuş məsafədir. Əgər t_o kəmiyyəti T_2 -yə nəzərən kiçik olarsa, onda yekun siqnal (xətt)

$$V(t) = V_1(t) + V_2(t) = 2V_o \exp\left(-\frac{t}{T^2}\right) \cos\left(\frac{1}{2} at^2 - \frac{1}{2} at t_o + \frac{1}{4} at_o^2\right) \cos\left(\frac{1}{2} at t_o - \frac{1}{4} at_o^2\right) \quad (23.9)$$

kimi göstərilə bilər. Bu ifadədə birinci kosinus sinqlet siqnalda olduğu kimi osilyasiyanı ifadə edir, ikinci kosinus isə modullaşdırıcı vuruqlarla titrəməni əks etdirir. Bu titrəmələrin periodu

$$\frac{2\pi}{at_o} = \frac{1}{y} \quad (23.10)$$

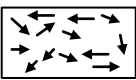
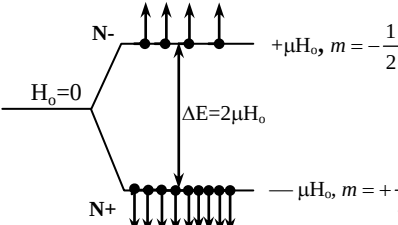
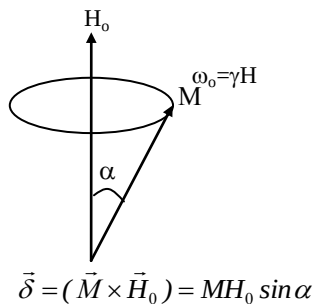
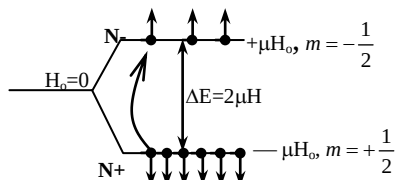
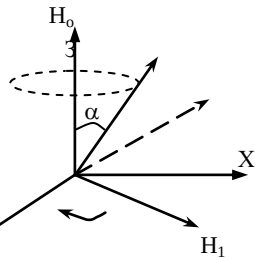
ifadəsi ilə təyin olunur. n komponentdən ibarət və bir-birindən J_{hs} məsafədə olan

interserensiya edən multipletlər üçün t_o -ın kifayət qədər kiçik qiymətlərində ümumi ifadə

$$V(t) = 2^{n-1} V_o \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \times \cos\left[\frac{1}{2}at^2 - (n-1)\pi J \cdot t\right] \cos^{n-1} \pi J t \quad (23.11)$$

kimi olur.

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

Kvant mexaniki baxım	Klassik baxım
1. $H_o = 0, H_I = 0$ E_o —	 $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = 0$
2. $H_o \neq 0, H_I = 0$ 	 $\vec{\delta} = (\vec{M} \times \vec{H}_o) = MH_o \sin \alpha$
3. $H_o \neq 0, H_I \neq 0$  Шякил 3.1 a) $h\nu_o \neq 2\mu H_o$ və ya $\omega_o \neq \gamma H_o$ olarsa, udulma yoxdur. b) $\omega_o = \gamma H_o$ olduqda udulma var	 a) $\omega \neq \omega_o$ $\vec{\delta} = (\vec{\mu} \times \vec{H}) = 0$ b) $\omega = \omega_o$ $\vec{\delta} = \text{const} \neq 0$ $\omega_o = \gamma H_o$

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

3. Əgər nüvə sisteminə eyni zamanda hər iki sahə təsir edirsə (H_o və H_I) kvantmexaniki baxımdan:

a) elektromaqnit sahəsinin enerji kvantı $h\nu_o$ -səviyyələrin enerjiləri arasındakı fərqə bərabər olmazsa ($h\nu_o \neq 2\mu H_o$ və ya $\omega_o \neq \gamma H_o$) nüvə sistemi bu enerjini udmaz və səviyyələr

arasında heç bir keçid baş verməz.

b) $h\nu_o = 2\mu H_o$ ($\omega_o = \gamma H_o$) olarsa, nüvələr xarici elektromaqnit sahəsinin enerji kvantını udarlar və həyəcanlaşmış hala keçərlər, yəni nüvə maqnit rezonans udulması baş verər.

Klassik baxımdan bu hadisənin analoqunu tapmaq qismən çətindir. Əvvəla, nüvə sisteminə təsir edəcək elektromaqnit sahəsinin (dalğasının) polyarizəlmə halını da, daha dəqiq desək, polyarizəlmə müstəvisinin sabit bircinsli xarici maqnit sahəsinə nəzərən vəziyyətini bilmək lazımdır. Bünün üçün Zeyeman effektini yada salaq. Nüvə maqnit rezonansından fərqli olaraq optik spektroskopiya şüalananan elektromaqnit dalğası təhlil olunur. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasında isə elektromaqnit dalğaları xarici amildir və onun nüvə sisteminə təsiri öyrənilir. Zeyeman effektində atomun maqnit kvant ədədinin dəyişməsi $\Delta m = \pm 1$ olan səviyyələr arasında keçid zamanı xarici maqnit sahəsinə perpendikulyar müstəvidə dairəvi

polyarizə olunmuş dalğa şüalanır. Baxılan nüvə sistemində $m = \frac{1}{2}$ ilə $m = -\frac{1}{2}$ səviyyələri arasında keçid zamanı da $\Delta m = \pm 1$ olur. Deməli, bu cür keçidləri yaratmaq üçün nüvə sisteminə xarici maqnit sahəsinə perpendikulyar müstəvidə (XY) dairəvi polyarizə olunmuş ω tezliyi ilə fırlanan H_1 - sahəsi ilə təsir etmək lazımdır. Bu sahədə nüvələrə fırlanma momenti $\vec{\delta}_i = (\vec{H}_1 \times \vec{M})$ olan cüt qüvvə təsir edəcək. Bu fırladıcı momentin təsiri altında maqnit momenti H_o sahəsi istiqamətindən aralanmağa cəhd göstərəcək.

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

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

Mövzu № 10. Fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları. Çoxfazlı sistemlər. Canlı orqanizm çox fazlı çox komponentli sistemlər kimi.

XXIII FƏSİL. İkifazlı sistemlərdə paylanma metodu

Müxtəlif bioloji strukturların və hissəciklərin təmizlənməsi və bir-birindən ayrılması (bircinsli hissəciklərin müxtəlif fraksiyalara ayrılması) biokimyə, biofizika və s. üzrə tədqiqatlarda həlledici rol oynayır. Məsələn, hüceyrənin daxilindəki hissəciklər çox mürəkkəbdirlər və onları bir-birindən ayırmaq öyrənmək vacibdir. Onlar bir-birindən ölçülərinə, formasına və kimyəvi tərkibinə görə fərqlənirlər. Bu hissəciklər çox mobildirlər. Ona görə aqreqasiya və dissosiasiya edə bilirlər. Alınan qarışıqda bir çox komponentlər olduğu üçün onların bir-birindən yalnız bir metodla ayırmaq mümkün deyil. Mövcud metodlarla hissəciklərin ayrılması onların xassələrinin müxtəlifliyinə (səthi xassələrinin, ölçülərinin, sıxlıqlarının, yüklərinin və s.) əsaslanır.

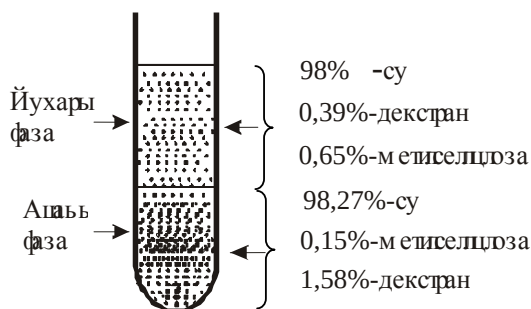
Bu metodlardan biri hissəciklərin iki fazlı maye-maye sistemlərində qeyri-bərabər paylanması metodudur. İki fazlı maye sistemlər xassələri ilə bir-birindən fərqlənən iki polimeri eyni bir həlledicidə həll etdikdə alınır. Bioloji sistemlərin ayrılmasında istifadə olunan ikifazlı sistemləri almaq üçün həlledici kimi su götürülür. Belə halda hər iki fazanın əsasını su təşkil etdiyi üçün bu cür iki fazlı sistemlərdə bioloji hissəciklərin bir-birindən ayrılması çox əlverişlidir. Bioloji hissəcikləri fazalarda müxtəlif cür qeyri-bərabər paylanmasının səbəbi onların səthlərinin fazalardakı mühitlə müxtəlif cür qarşılıqlı təsirdə olmalarıdır. Bəzi hallarda böyük miqdarda biopolimerlərin təmizlənməsi və ayrılması zərurəti yaranır. Buna misal olaraq təmiz fermentlər və müxtəlif vaksinlər almaq üçün lazım olan viruslara olan ehtiyacı göstərmək olar. Belə hallarda elə metodlar seçilməlidir ki, onlar "yumşaq" və effektiv olmaqla bərabər eyni zamanda böyük miqdarda materialın alınması üçün yararlı olsunlar. Bu nöqteyi nəzərdən, ən əlverişli metodlardan biri biopolimerlərin iki fazlı maye-maye sistemlərində paylanmasıdır. Bu metodun əsasında maddələrin fazalarda qeyri-bərabər paylanması durur. Həll olan maddələr üçün paylanma başlıca olaraq iki əsas fazalarda baş verir və paylanma əmsalı (K) ilə xarakterizə olunur

$$K = \frac{C_j}{C_a} \quad (23.1)$$

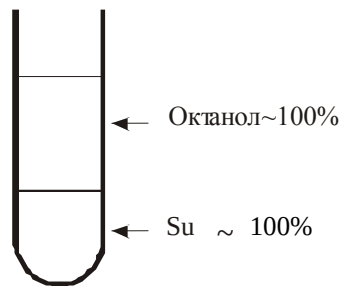
C_j və C_a paylanan maddənin uyğun olaraq yuxarı və aşağı fazalardakı konsentrasiyalarıdır. İdeal halda paylanma əmsalı maddənin konsentrasiyasından və fazaların həcmələrinin nisbətindən asılı olmur və əsasən hər iki fazanın və maddənin xassələrindən və temperaturundan asılı olur.

Əgər paylanan maddələr emulsiya, suspenziya və s. asılmış halda olan hissəciklərdən ibarətdirsə, onda iki fazanı ayıran təbəqəni nəzərə almamaq olmaz, çünki həmin hissəciklər təbəqənin səthində müəyyən qədər adsorbsiya olunurlar. Belə hallarda sistem iki fazlı yox, üç fazlı olur. Qeyd edək ki, hissəciklərin iki fazlı sistemlərdə ayrılmasının əsasında bu sistemlərin seçilməsi durur. Biogen hissəciklər və makromolekulları təmizlədikdə və ayırdıqda iki fazlı sistemlərin seçilməsində ortaya müəyyən problemlər çıxır. Belə hallarda sistem "yumşaq", yəni sistemdə suyun miqdarı çox olmalıdır. Daha sonra sistemin ion tərkibi, osmotik təzyiq, pH-ın qiyməti, denaturasiyaedici effektlər nəzərə alınmalıdır. Bioloji hissəciklər çox zərif olurlar və yuxarıda adları çəkilən kəmiyyətlərin müəyyən qiymətlərində öz bioloji funksiyalarını itirirlər. Elə bu səbəbdən də bioloji sistemlər üçün iki fazlı üzvi-su sistemləri tətbiq edilə bilməz. Su-üzvi birləşmədən təşkil olunmuş ikifazlı sistemlərdə bioloji hissəciklərin əksəriyyəti su fazasına yığışlar və ona görə də paylanma əmsalını tapmaq mümkün olmur. Digər tərəfdən bu cür sistemlərdə fazaları ayıran sərhəd səthinin səthi gərilmə əmsalı böyük olduğundan zərif bioloji hissəciklər (hüceyrə strukturları) dağıla bilər. Üzvi birləşməni özündə saxlayan iki fazlı sistemlərdə olan bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün iki fazlı su-polimer sistemlərindən istifadə edirlər. Xassələrinə görə bir-birindən fərqlənən müxtəlif polimerlərin sulu məhlullarını qarışdırdıqda müəyyən şəraitdə (konsentrasiya və temperaturun müəyyən qiymətlərində) homogen məhlul iki fazaya ayrılır. Ayrılan fazalarda suyun miqdarı çox böyük olub fazaların tərkibinin 85-90%-ni təşkil edir. Şəkil 23.1-də 1,1% dekstran-su, 0,36% metilselluloza-su məhlullarının qarışığından əmələ gələn dekstran+ metilselluloza+su sisteminin fazalara ayrılması, komponentlərin fazalarda miqdarı göstərilmişdir. Qeyd edək ki, ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində komponentlər praktik olaraq bir-birində həll olmadığından (və ya cüzi miqdarda həll olduğundan) yuxarı faza üzvi birləşmədən (məsələn, şəkil 23.2-də oktanol) aşağı faza isə yalnız sudan ibarət olur. İkifazlı su-polimer sistemlərinə fazalararası səthi gəlmə çox kiçikdir (0,0001-0,1 dn/sm), ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində isə

səthi gərilmə $1 \div 20$ dN/sm tərtibində olur. Maddələrin ikifazlı sistemlərdə ayrılmasının mexanizmi çox mürəkkəbdir. Əgər molekul hər hansı fazada yerləşib, onun ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirləri müxtəlif təbiətə malikdirlər. Burada müxtəlif növ rabitələr, o cümlədən hidrogen rabitələri, ion rabitələri, hidrofob rabitələri və zəif əlaqələr iştirak edə bilirlər.



Şəkil 23.1



Şəkil 23.2

Lakin onların yekun effekti müxtəlif fazalarda müxtəlif olur. Hissəciyin bir fazadan digərinə (məsələn, aşağı fazadan yuxarı fazaya) keçməsi üçün lazım olan enerji ΔE olarsa, onda tarazlıq halında komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazalarda bərabərliyindən paylanma əmsalı üçün

$$k = \frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (23.2)$$

ifadəsini alırıq. Burada k - Bolsman sabiti, T - mütləq temperatur, ΔE - maddəni və ya molekulu bir fazadan digər fazaya keçirmək üçün lazım olan enerjidir. Aydındır ki, ΔE paylanan hissəciklərin ölçülərindən asılıdır. Doğrudan da, hissəciyin ölçüsü böyük olduqda onun çox atomları həlledici (fazanın mühiti ilə) ilə qarşılıqlı təsirə girir. Bryensted hissəciklərin paylanmasını xarakterizə etmək üçün aşağıdakı düsturu təklif etmişdir.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda M}{kT}} \quad (23.3)$$

M - molyar kütlə, λ - molyar kütlədən asılı olmayan, lakin hissəciyin digər xassələrindən asılı olan əmsaldır.

Sferik formalı hissəciklər üçün molyar kütləni hissəciyin səthi (A) ilə əvəz etmək olar.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda A}{kT}} \quad (23.4)$$

Beləliklə, fazalarda hissəciklərin paylanmasının xarakteri əsasən onların ölçülərindən və səthlərinin xassələrindən asılıdır. Sözsüz ki, bu proseslərdə zərrəciyin tam yükü öz rolunu oynamalıdır. Əgər, məsələn, fazalar arasında potensiallar fərqi varsa ($u_1 - u_2$), (23.4) düsturunda $Z(u_1 - u_2)$ həddi daxil edilməlidir. Bu halda (23.4) ifadəsi

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda_1 A + Z(u_1 - u_2)}{kT}} \quad (23.5)$$

şəklinə düşər. Burada λ_1 - hissəciklərin ölçülərindən və ümumi yükün miqdarından asılı olmayıb, başqa amillərdən asılı olan əmsaldır, Z tam yükün miqdarıdır.

Beləliklə, paylanan hissəciklərin yükü, səthinin sahəsi və s. kimi parametrlərin azacıq dəyişməsi paylanma əmsalının kəskin dəyişməsinə gətirir, bu da paylanma metodunun böyük ayırdetmə qabiliyyətinin olmasını göstərir. Digər metodların hər biri hissəciklərin yalnız bir xassəsinə (məsələn, yükün miqdarına, səthinin sahəsinə, kütləsinə və s.) əsaslandığı halda paylanma metodu bütün deyilən xassələrin hamısı ilə əlaqədardır. Bu səbəbdən də paylanma metodu daha böyük ayırdetmə qabiliyyətinə malik olur.

§ 23.1. Maye çox fazalı sistemləri

İki müxtəlif (A və B) polimerlərinin (məs. jelatin-aqar, dekstran-metilsellüloza və s.) su məhlullarını qarışdırsaq, müəyyən temperaturda və polimerlərin müəyyən konsentrasiyalarında bu sistem iki bir-biri ilə tarazlıqda olan fazaya ayrılır. Bu fazaların tərkibinin analizi göstərir ki, fazaların biri A - polimeri ilə, digəri isə B - polimeri ilə zəngin olur və hər iki fazanın əsas hissəsini həlledici (baxılan halda su) təşkil edir. Bir-birinə qarışmayan bu iki faza xassələrinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Lakin bu fərq kiçik molekul birləşmələrdən əmələ gələn (su-efir, su-benzol, su-oktanol və s.) iki fazalı sistemlərin fazalarının xassələri arasındakı fərqdən kiçik olur. Fazaların sıxlıqlarının və sındırma əmsallarının bir-birindən çox az fərqlənməsi bəzi hallarda onların sərhədlərinin aşkar olunmasında çətinlik törədir. Fazaları ayıran sərhəd səthi gərilmə əmsalı çox kiçik olduğundan qabın divarı ilə $\sim 90^\circ$ bucaq əmələ gətirir. Çoxlu sayda polimer cütələrinin üzvi həlledicilərdə ikifazalı sistemlər əmələ gətirib-gətirə bilməməsi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, əksər hallarda bu cütlər eyni bir həlledicidə iki fazalı sistemlər əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, əgər iki polimer bir həlledicidə iki fazalı sistem əmələ gətirirsə, bir qayda olaraq, onlar digər həlledicidə də iki fazalı sistem əmələ gətirirlər.

İki fazalı sistemləri bir polimeri iki kiçik molekul komponentlərlə qarışdırmaqla da almaq olar. Məsələn, polietilenqlikol, kalium fosfat və su bir-biri ilə qarışdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətlərində iki fazalı maye sistem əmələ gətirirlər. Belə sistemdə aşağı faza duzla, yuxarı faza isə polietilenqlikolla zəngin olur. Bəzi hallarda polimerlərin biri və ya hər ikisi çökərək bərk faza əmələ gətirirlər.

Beləliklə, bir və ya bir neçə polimerləri eyni həlledici ilə qarışdırdıqda polimer yüklü olub-olmamasından və hansı həlledici ilə (üzvi və ya su) qarışdırılmasından asılı olmayaraq fazalara ayrılma baş verir. İki müxtəlif polimer məhlullarını qarışdırdıqda üç müxtəlif nəticə alınır:

1. İki polimer bir həlledicidə uyumlu olur, sistem iki fazaya ayrılır, polimerlər müxtəlif fazaların əksəriyyətini təşkil edirlər:

2. Fazalara ayrılma zamanı hər iki polimer eyni bir fazaya toplanır və ikinci faza praktiki olaraq həlledicidən ibarət olur. Belə proseslər kompleks koaservasiya adlandırılır.

3. Məhlullar tam qarışaraq homogen sistem (məhlullar) əmələ gətirirlər.

Bir sıra su faza sistemlərinin tərkibi aşağıda (cədvəl 23.1) göstərilmişdir. Onlar iki əsas qrupa bölünmüşlər (A və B). Sistemdə iki polimer olan hal A , bir polimer olan hal isə B qrupuna aid edilir. A qrupu yenidən 4 yarım qrupa bölünür:

A_1 - qrupuna yalnız ion daşımayan polimerlər;

A_2 - qrupuna bir ion daşımayan polimer bir polielektrolitlər;

A_3 - qrupuna eyni adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər;

A_4 - qrupuna isə müxtəlif adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər daxildirlər.

B qrupuna aid olan sistemlər iki yarımqrupa bölünürlər.

B_1 - qrupuna ion daşımayan polimer və yüklü kiçik molekul komponentlər.

B_2 - qrupuna isə polielektrolit və duzlar daxil olurlar.

A_1 , A_2 və A_3 - qruplarında iki polimer müxtəlif fazalarda paylanırlar. A_4 - sistemlərində duzun konsentrasiyasından asılı olaraq ya kompleks konservasiya, ya da polimerlərin uyuşmazlığı müşahidə olunur.

Bir neçə qarşılıqlı uyuşmayan polimerlərin məhlullarını qarışdırsaq üç, dörd, beş və daha çox fazalı sistemlər əmələ gəlir.

Polimer qarışıqlarının fazalara ayrılmasının nəzəri əsasları ilə bir sıra tədqiqatçılar məşğul olmuşlar və müasir termodinamik nəzəriyyələrin tətbiqi bu proseslərin əksəriyyətini keyfiyyətcə izah etməyə imkan vermişdir. Sistemlərin qarışdırılması zamanı alınan nəticə (fazalara ayrılma, ayrılmama və s.) əsasən iki amillə müəyyənləşir. Birincisi molekul birləşmələri bir-biri ilə qarışdırdıqda entropiyanın artması hesabına əldə olunan entropiya uduşu, ikincisi isə qarışan molekul arasında qarşılıqlı təsirdir. Entropiyada uduş qarışdırılan maddələrin molekul birləşmələrinin sayından asılıdır. Ona görə də birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, həm böyük, həm də kiçik molekul üçün entropiya eynidir. Ayrı-ayrı molekul birləşmələrinin qarşılıqlı təsirlərinə gəldikdə isə onlar molekulun ölçüsü artdıqca artır, çünki tam qarşılıqlı təsir enerjisi molekul birləşmələrinin ayrı-ayrı hissələrinin qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəminə bərabərdir. Beləliklə, böyük molekul üçün əsas rol entropiyanın dəyişməsi yox molekul birləşmələri arasında qarşılıqlı təsirin təbiəti və intensivliyi oynayır. Əgər qarışdırılan 2 polimerin molekul birləşmələri arasında qarşılıqlı təsir itələmə xarakteri daşıyarsa onda bu iki polimer məhlulda uyuşmurlar, belə sistem iki fazaya ayrılır və polimerlər hərəsi bir fazada cəmləşirlər. Əksinə, əgər qarışan polimerlərin molekul birləşmələri arasında cəzibə qüvvələri üstünlük təşkil edərsə, onda bir ümumi fazanın yaranması, yəni polimerlərin bir fazaya toplanması ("kompleks konservasiya") termodinamik cəhətdən daha əlverişli olur. Lakin qeyd etmək

lazımdır ki, polimerlərin bir ümumi fazaya yığılması üçün molekullar arası cazibə qüvvələri çox güclü olmalıdır. Nəhayət, hər iki təbii qüvvələr çox kiçik olduqda sistem tam qarışır və homogen faza əmələ gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, polimer qarışıqlarının fazalara ayrılması ilə kiçik molekullu birləşmələrin qarışıqlarının fazalara ayrılma mexanizmləri prinsipcə eynidir. Lakin polimer məhlullarının fazalara ayrılmasının spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onların ölçülərinin çox böyük olması hesabına fazalara ayrılma hətta təbii qüvvələrə çox yaxın polimerlər üçün və çox kiçik konsentrasiyalarda da baş verir.

Cədvəl 23.1

İkifazlı su-polimer sistemləri

Su ikifazlı polimer sistemləri		Əlavə	
A. Polimer-polimer-su			
1. Yüksüz polimer (P) – yüksüz polimer (Q) – su			
P	Q		
Polipropilenqlikol	- metoksipolietilenqlikol		
	- polietilenqlikol		- polivinil
spirti			
	- polivinilpirrolidon		-
oksipropildekstran		- dekstran	
Polietilenqlikol	- polivinil spirti		-
polivinilpirrolidon		- dekstran	
	- fikal		
Polivinil spirti	- metilsellüloza		-
oksipronildekstran		- dekstran	
Polivinilpirrolidon	- metilsellüloza		- dekstran
Metilsellüloza	- oksipropildekstran		
	- dekstran		
Etiloksietilsellüloza	- dekstran		
Oksipropildekstran	- dekstran		
Fikal			
2. Polielektrolit (P) – yüksüz polimer (Q) – su			
P	Q		
Dekstran sulfatın	- polipropilenqlikol		
natrium duzu	- metoksipolietilenqlikol	NaCl	- polietilenqlikol
	- polivinilpirrolidon	NaCl	- metilsellüloza
	- etiloksietilsellüloza	NaCl	-
oksipronildekstran	NaCl	- dekstran	NaCl
Karbonsimetildekstranın			
natrium duzu	- metoksipolietilenqlikol	NaCl	
	- polietilenqlikol	NaCl	
	- polivinil spirti	NaCl	
P	Q		
Karboksimetildekstranın			
natrium duzu	- polivinilpirrolidon	NaCl	
	- metilsellüloza	NaCl	
	- etiloksietilsellüloza	NaCl	
	- oksipropildekstran	NaCl	
Karboksietilsellülozanın			
natrium duzu	- polipropilenqlikol	NaCl	
	- metoksipolietilenqlikol	NaCl	
	- polietilenqlikol	NaCl	
	- polivinil spirti	NaCl	
	- polivinilpirrolidon	NaCl	
	- metilsellüloza	NaCl	
	- etiloksietilsellüloza	NaCl	
	- oksipropildekstran	NaCl	
DEAE-dekstran-HCl	- polipropilenqlikol	NaCl	

- polietilenqlikol Li_2SO_4
- metilsellüloza
- polivinil spirti

3. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; hər iki elektrolit turş qruplar təşkil edir.

P

Q

Dekstran sulfatın natrium duzu - karboksimetildekstranın natrium duzu

Dekstran sulfatın natrium duzu - karboksimetilsellülozanın natrium duzu

Karboksimetildekstranın natrium duzu - karboksimetilsellülozanın natrium duzu

4. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; P – turş qruplar təşkil edir, Q – əsaslar.

P

Q

Dekstran sulfatın natrium duzu

- DEAE – dekstran-HCl

NaCl

B. Polimer (P) – kiçikmolekullu birləşmə (L) – su sistemləri

1.

P

L

Polipropilenqlikol - kalium fosfat

Metoksipolietilenqlikol - kalium fosfat

Polietilenqlikol - kalium fosfat

Polivinilpirrolidon - kalium fosfat

Polipropilenqlikol - qlükoza

Polivinil spirti - butilsellüloza

Polivinilpirrolidon - **butilsellüloza**

Dekstran - butilsellüloza

Dekstran - propil spirti

2.

Dekstran sulfatın natrium duzu - natrium xlor

§ 23.2. Faza diaqramı

Qeyd olunduğu kimi, iki polimerin suda məhlullarını sabit temperaturda qarışdırdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətlərində iki fazalı sistem əmələ gəlir. Komponentlərin iki fazalı sistem əmələ gətirən konsentrasiyalarının qiymətləri arasındakı nisbət faza diaqramında öz əksini tapır. Belə nümunəvi hal diaqramı şəkil 23.3-də göstərilmişdir. Koordinat oxlarında P və Q - polimerlərinin faizlə konsentrasiyaları göstərilmişdir.

İki oblastı-ikifaza əmələ gələn oblastla homogen faza (bir faza) əmələ gələn oblastları bir-birindən ayıran əyri binodal əyrisi adlanır. Əyridən yuxarıda yerləşən nöqtəyə (A) uyğun konsentrasiyalarda qarışıq iki fazaya ayrılır, əyridən aşağıda yerləşən nöqtələrə (B) uyğun konsentrasiyalarda isə sistem homogen olaraq qalır və iki fazaya ayrılmır. İki fazalı sistemi daha geniş təsvir etmək üçün biz tarazlıqda olan hər iki fazanın tərkibini bilməliyik.

Tutaq ki, şəkildə olan A nöqtəsi sistemin bütün tərkibini (P və Q polimerlərinin bütün qarışığın kütləsinə nəzərən faizlə qiymətləri) xarakterizə edir. Aşağı və yuxarı fazaların tərkibləri, uyğun olaraq, B və C nöqtələri, eləcə də ümumi konsentrasiya A' -nöqtəsi ilə göstərilən sistemdə fazalarda polimerlərin tərkibi B' və C' nöqtələri ilə təyin olunurlar (şəkil 23.4). B və C, B' və C' cüt nöqtələri binodal əyrisi üzərində yerləşirlər və düyün nöqtələri, onları birləşdirən xətlər isə birləşdirici xətlər adlanırlar. Sistemin ümumi tərkibini göstərən A-nöqtəsi B ilə C-ni birləşdirən birləşdirici xəttin üzərindədir. BC birləşdirici xəttin üzərində olan istənilən nöqtədə (sistemin ümumi tərkibini göstərən nöqtədə) sistemin hər iki fazasının tərkibi eyni olub, bir-birindən yalnız həcmələri ilə fərqlənirlər. Əgər P-polimerinin kütləsinə yuxarı fazadakı qiymətini m_j , aşağı fazadakı qiymətini m_a və bütün sistemdəki qiymətini m_0 ilə işarə etsək

$$m_j + m_a = m_0 \quad (23.6)$$

olar. Digər tərəfdən

$$m_j = V_j \cdot \rho_j \cdot C_j \quad (23.7)$$

yaza bilərik. Burada V_j - yuxarı fazanın həcmi, ρ_j - fazanın sıxlığı, C_j - isə P - polimerinin yuxarı fazada faizlərlə konsentrasiyasıdır. Analoji olaraq

$$m_a = V_a \cdot \rho_a \cdot C_a \quad (23.8)$$

olduğundan (V_a - aşağı fazanın həcmi, ρ_a - sıxlığı, C_a - isə P - polimerinin aşağı fazadakı konsentrasiyasıdır)

$$100 m_0 = (V_a \cdot \rho_a + V_j \cdot \rho_j) \cdot C_0 \quad (23.9)$$

olar. Burada C_0 - P -polimerinin faizlərlə ümumi konsentrasiyasıdır. (23.8) və (23.9) ifadələrini (23.6)-da yazsaq

$$V_j \cdot \rho_j \cdot C_j + V_a \cdot \rho_a \cdot C_a = (V_j \cdot \rho_j + V_a \cdot \rho_a) C_0 \quad (23.10)$$

və ya

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} \quad (23.11)$$

alırıq.

Hal diaqramından görünür ki,

$$\frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} = \frac{AB}{AC} \quad (23.12)$$

ona görə də

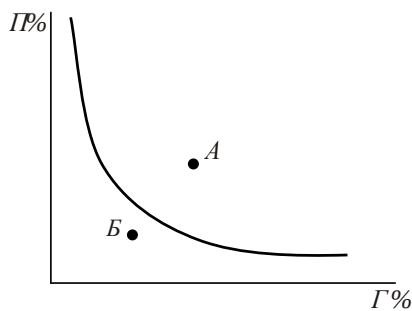
$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{AB}{AC} \quad (23.13)$$

olur. Buradan

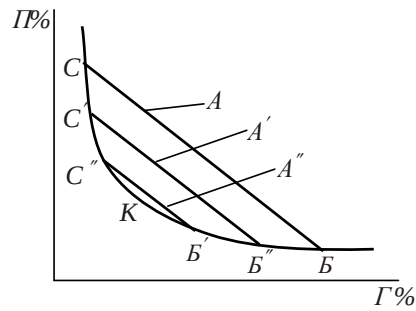
$$\frac{V_j}{V_a} = \frac{\rho_a}{\rho_j} \cdot \frac{AB}{AC} \quad (23.14)$$

yaza bilərik. Fazaların sıxlıqları bir-birinə çox yaxın olduğundan (onların qiyməti 1÷1,1 arasında dəyişir) fazaların həcmələri nisbəti birləşdirici xəttin üzərində olan AB və AC məsafələrinə görə hesablanı bilər.

$$\frac{V_j}{V_a} \approx \frac{AB}{AC} \quad (23.15)$$



Şəkil 23.3

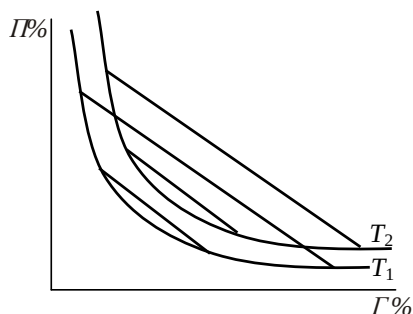


Şəkil 23.4

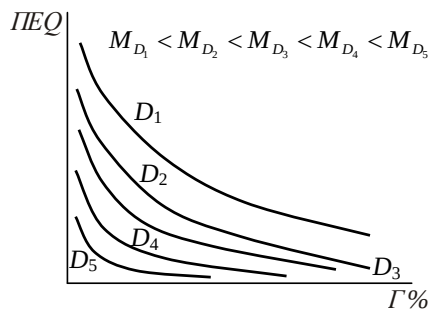
Şəkil 23.4-dən göründüyü kimi, sistemin fazalarının tərkibləri K -nöqtəsinə yaxınlaşdıqca onların fərqi azalır və K -nöqtəsində onların həcmələri və tərkibləri bərabər olur. Bu nöqtə böhran nöqtəsi adlanır. Sistemin ümumi tərkibini böhran nöqtəsindən çox cüzi yuxarı və aşağı dəyişməsi bir fazalı sistemdən iki fazalı sistemə keçməyə uyğun gəlir (bu zaman onların həcmi praktiki olaraq dəyişmir). Binodal əyrisində yerləşən bütün nöqtələr müəyyən mənada "böhran" nöqtələridir, yəni həmin nöqtələrdən aşağıda yerləşən nöqtələr bir fazalı sistemə, yuxarıda olan nöqtələr isə ikifazalı sistemə uyğun gəlir, lakin fazaların həcmələri yalnız yeganə böhran nöqtəsində - K nöqtəsində bir-birinə bərabər olur. Böhran nöqtəsinin yaxınlığında iki fazalı sistemin xassələri sistemin ümumi konsentrasiyanın dəyişməsinə daha həssasdırlar.

Analoji hal sistemin temperaturunu dəyişdirdikdə də müşahidə olunur. Şəkil 23.5-də müxtəlif temperaturlara uyğun binodallar verilib. Göründüyü kimi, temperaturun müəyyən qədər dəyişməsi fazaların xassələrini böhran nöqtəsinə yaxın nöqtələrdə daha çox dəyişir, ona görə təcrübə apardıqda

böhran nöqtələrinə yaxın nöqtələrin həssaslığı diqqətlə nəzərə alınmalıdır. İki fazalı polimer sistemlərin faza diaqramları bir sıra amillərdən asılıdır. Şəkil 23.6-da dekstran-PEQ-su iki fazalı sistemlərin hal diaqramı göstərilmişdir. Faza diaqramı molyar kütləsi sabit olan polietilenqlikol və molyar kütləsi müxtəlif olan dekstranlar üçün qurulmuşdur. Şəkildən görüldüyü kimi, dekstranın molyar kütləsi böyük olduqca sistemin fazalara ayrılması üçün daha kiçik konsentrasiyalar tələb olunur və binodallar daha assimetrik olurlar.

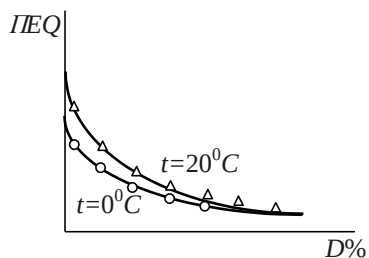


Şəkil 23.5



Şəkil 23.6

Dekstran-PEQ-su sistemlərində PEQ-in molyar kütləsi sabit saxlanılmaqla müxtəlif miqdarda oksipropil qruplar olan dekstranlarla ($M_d=500$) ikifazalı sistemlərin tədqiqi göstərmişdir ki, dekstranda hidrofob qrupların sayı çox olduqda polimerin polietilenqlikolla uyarlaşması artır.



Şəkil 23.7

İkifazalı polimer sistemlərinin binodal ayrılırları sistemin temperaturundan asılıdır. Şəkil 23.7-də PEQ-600-D48 sistemləri üçün müxtəlif temperaturalarda (0°C və 20°C) hal diaqramları göstərilmişdir. Görüldüyü kimi, $t=0^\circ\text{C}$ -dəki binodal ayrısı koordinat başlanğıcına daha yaxındır, yəni t -nin kiçik qiymətində sistem konsentrasiyanın daha kiçik qiymətində fazalara ayrılır. Müxtəlif ikifazalı polimer sistemlərində fazalara ayrılma müddəti də müxtəlif olur. Fazalara ayrılma müddəti onların özlülüklərindən, sıxlıqları fərqiindən və s. parametrlərdən asılıdır. Müxtəlif sistemlər üçün fazalara ayrılma

müddətləri (τ) cədvəl 23.2-də verilmişdir.

Cədvəl 23.2

Sistem	(τ)
Dekstran- polietilenqlikol	5÷15 dəq
Duz- polietilenqlikol	5÷60 dəq
Dekstran-sulfat-PEQ	5÷60 dəq
Dekstran-metilselluloza	1÷12 saat
Dekstran-sulfat-polivinilsəpirt	0,5÷6 saat
Dekstran-sulfat-oksipropil dekstran	0,5÷6saat

Əgər sistemi əmələgətirən fazaların özlülükləri eynidirsə, fazalara ayrılma müddəti onların həcmələrinin nisbətindən asılı olur. İkifazalı polimer sistemlərində fazaəmələgətirən polimerlər yüklü deyillərsə, sistemə daxil edilən duzların təsiri çox zəif olur. Lakin sistemdə polielektrolit olarsa duzların təsiri çox böyük olur. Məsələn, polietilenqlikol-dekstran sulfat-su sisteminə duzların təsiri effektiv kationların aşağıdakı sıra boyu artır.



Bəzi hallarda duzların konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərində ikifazalı sistemin əmələgəlməsi üçün polietilenqlikol lazım olmur, dekstran sulfat-duz-su ikifazalı sistem əmələ gətirirlər.

Təcrübələr göstərir ki, sistemi əmələ gətirən polimerlər polidispersdirlərsə, onda böhran nöqtəsindən uzaqlarda fazalara ayrılma prosesi, yəni homogen fazadan heterogen fazaya keçid kəskin olur. Lakin sistemin böhran nöqtəyə yaxın tərkibində monodispers polimerdə olduğu kimi fazalara ayrılma kəskin olur. Çünki bu tərkibdə fazaların həcmi bərabər olur və fraksiya ayrılma baş vermir. Bəzən polidispers polimerlərdən təşkil olunmuş sistemlər ikidən çox fazalara ayrılırlar.

Mövzu № 11 Polimer-polimer-su ikifazlı sistemlər və bu sistemlərdə kimyevi birləşmələrin paylanması metodu

II.3. Faza diaqramı

Qeyd olunduğu kimi, iki polimerin suda məhlullarını sabit temperaturda qarışdırdıqda komponentlərin konsentrasiya-larının müəyyən nisbətlərində iki fazalı sistem əmələ gəlir. Komponentlərin iki fazalı sistem əmələ gətirən konsentrasiyalarının qiymətləri arasındakı nisbət faza diaqramında öz əksini tapır. Belə nümunəvi hal diaqramı şəkil II.3-də göstərilmişdir. Koordinat oxlarında P və Q - polimerlərinin faizlə konsentrasiyaları göstərilmişdir.

İki oblastı-ikifaza əmələ gələn oblastla homogen faza (bir faza) əmələ gələn oblastları bir-birindən ayıran əyri binodal əyrisi adlanır. Əyridən yuxarıda yerləşən nöqtəyə (A) uyğun konsentrasiyalarda qarışıq iki fazaya ayrılır, əyridən aşağıda yerləşən nöqtələrə (B) uyğun konsentrasiyalarda isə sistem homogen olaraq qalır və iki fazaya ayrılmır. İki fazalı sistemi daha geniş təsvir etmək üçün biz tarazlıqda olan hər iki fazanın tərkibini bilməliyik.

Tutaq ki, şəkildə olan A nöqtəsi sistemin bütün tərkibini (P və Q polimerlərinin bütün qarışığın kütləsinə nəzərən faizlə qiymətləri) xarakterizə edir. Aşağı və yuxarı fazaların tərkibləri, uyğun olaraq, B və C nöqtələri, eləcə də ümumi konsentrasiya A' -nöqtəsi ilə göstərilən sistemdə fazalarda polimerlərin tərkibi B¹ və C¹ nöqtələri ilə təyin olunurlar (şəkil II.4). B və C, B¹ və C¹ cüt nöqtələri binodal əyrisi üzərində yerləşirlər və düyün nöqtələri, onları birləşdirən xətlər isə birləşdirici xətlər adlanırlar. Sistemin ümumi tərkibini göstərən A-nöqtəsi B ilə C-ni birləşdirən birləşdirici xəttin üzərindədir. BC birləşdirici xəttin üzərində olan istənilən nöqtədə (sistemin ümumi tərkibini göstərən nöqtədə) sistemin hər iki fazasının tərkibi eyni olub, bir-birindən yalnız həcmi ilə fərqlənirlər. Əgər P-polimerinin kütləsini yuxarı fazadakı qiymətini m_j , aşağı fazadakı qiymətini m_a və bütün sistemdəki qiymətini m_0 ilə işarə etsək

$$m_j + m_a = m_0 \quad (\text{II.6})$$

olar. Digər tərəfdən

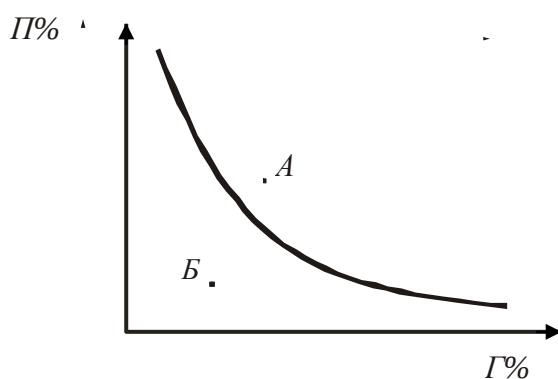
$$m_j = V_j \cdot \rho_j \cdot C_j \quad (\text{II.7})$$

yaza bilərik. Burada V_j - yuxarı fazanın həcmi, ρ_j - fazanın sıxlığı, C_j - isə P- polimerinin yuxarı fazada faizlərlə konsentrasiyasıdır. Analoji olaraq

$$m_a = V_a \cdot \rho_a \cdot C_a \quad (\text{II.8})$$

olduğundan (V_a - aşağı fazanın həcmi, ρ_a - sıxlığı, C_a - isə P- polimerinin aşağı fazadakı konsentrasiyasıdır)

$$100 m_0 = (V_a \cdot \rho_a + V_j \cdot \rho_j) \cdot C_0 \quad (\text{II.9})$$



ШЯКИЛ II.3

olar. Burada C_0 - P-polimerinin faizlərlə ümumi konsentrasiyasıdır. (II.8) və (II.9) ifadələrini (II.6)-da yazsaq

$$V_j \cdot \rho_j \cdot C_j + V_a \cdot \rho_a \cdot C_a = (V_j \cdot \rho_j + V_a \cdot \rho_a) C_0 \quad (\text{II.10})$$

və ya

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} \quad (\text{II.11})$$

alırıq.

Hal diaqramından görünür ki,

$$\frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} = \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.12})$$

ona görə də

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.13})$$

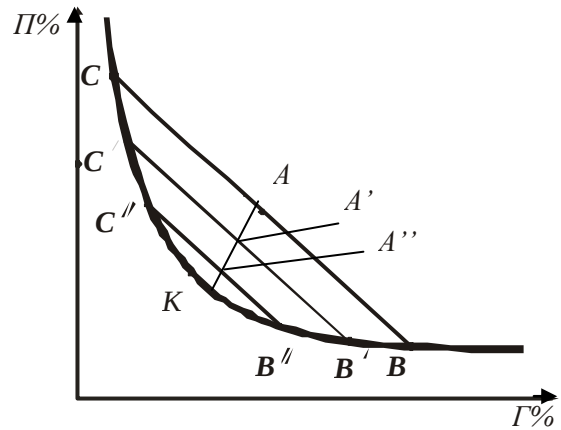
olur. Buradan

$$\frac{V_j}{V_a} = \frac{\rho_a}{\rho_j} \cdot \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.14})$$

yaza bilərik. Fazaların sıxlıqları bir-birinə çox yaxın olduğundan (onların qiyməti 1÷1,1 arasında dəyişir) fazaların həcmələri nisbəti birləşdirici xəttin üzərində olan AB və AC

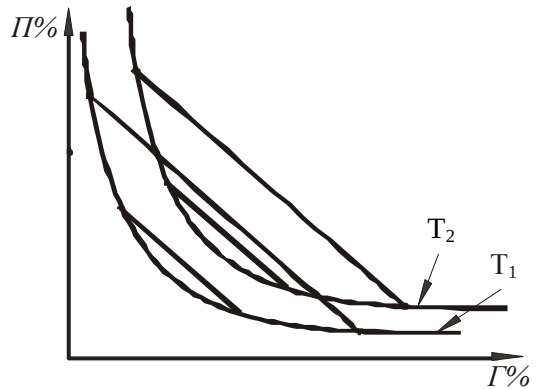
məsafələrinə görə hesablanı bilər.

$$\frac{V_j}{V_a} \approx \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.15})$$



Шякил
II.4

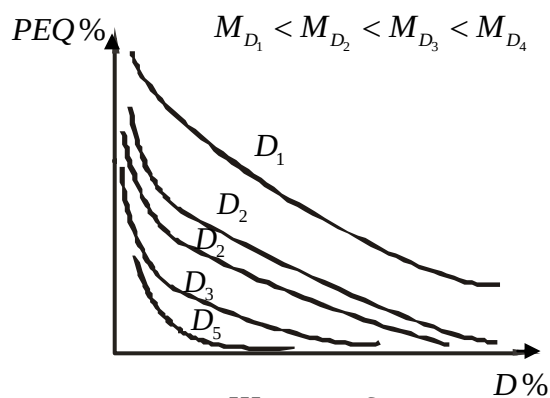
Şəkil II.4-dən göründüyü kimi, sistemin fazalarının tərkibləri K-nöqtəsinə yaxınlaşdıqca onların fərqi azalır və K-nöqtəsində onların həcmələri və tərkibləri bərabər olur. Bu nöqtə böhran nöqtəsi adlanır. Sistemin ümumi tərkibini böhran nöqtəsindən çox cüzi yuxarı və aşağı dəyişməsi bir fazalı sistemdən iki fazalı sistemə keçməyə uyğun gəlir (bu zaman onların həcmi praktiki olaraq dəyişmir). Binodal əyrisində yerləşən bütün nöqtələr müəyyən mənada "böhran" nöqtələridir, yəni həmin nöqtələrdən aşağıda yerləşən nöqtələr bir fazalı sistemə, yuxarıda olan nöqtələr isə ikifazalı sistemə uyğun gəlir, lakin fazaların həcmələri yalnız yeganə böhran nöqtəsində - K nöqtəsində bir-birinə bərabər olur. Böhran nöqtəsinin yaxınlığında iki fazalı sistemin xassələri sistemin ümumi konsentrasiyanın dəyişməsinə daha həssasdırlar.



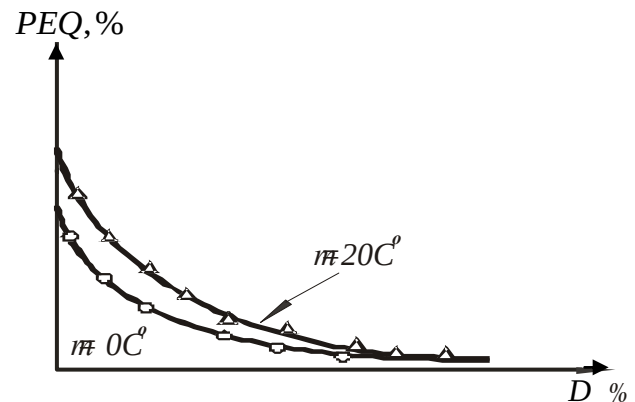
Шякил

Analoji hal sistemin temperaturunu dəyişdirdikdə də müşahidə olunur. Şəkil II.5-də müxtəlif temperaturlara uyğun binodallar verilmişdir. Göründüyü kimi, temperaturun müəyyən qədər dəyişməsi fazaların xassələrini böhran nöqtəsinə yaxın nöqtələrdə daha çox dəyişir, ona görə təcrübə apardıqda böhran nöqtələrinə yaxın nöqtələrin həssaslığı diqqətlə nəzərə alınmalıdır. İki fazalı polimer sistemlərin faza dioqramları bir sıra amillərdən asılıdır. Şəkil II.6-da dekstran-PEQ-su iki fazalı sistemlərin hal dioqramı göstərilmişdir. Faza dioqramı molyar kütləsi sabit olan polietilenqlikol və molyar kütləsi müxtəlif olan dekstranlar üçün qurulmuşdur. Şəkildən göründüyü kimi, dekstranın molyar kütləsi böyük olduqca sistemin fazalara ayrılması üçün daha kiçik konsentrasiyalar tələb olunur və binodallar daha assimetrik olurlar.

Dekstran - PEQ-su sistemlərində PEQ-in molyar kütləsi sabit saxlanılmaqla müxtəlif miqdarda oksipropil qruplar olan dekstranlarla ($M_d=500$) ikifazalı sistemlərin tədqiqi göstərmişdir ki, dekstranda hidrofob qrupların sayı çox olduqda polimerin polietilenqlikolla uyarlaşması artır.



Шякил II.6



Шякил II.7

İkifazalı polimer sistemlərinin binodal əyriləri sistemin temperaturundan asılıdır. Şəkil II.7-də PEQ-600-D48 sistemləri üçün müxtəlif temperaturlarda (0°C və 20°C) hal dioqramları göstərilmişdir. Göründüyü kimi, $t=0^{\circ}\text{C}$ -dəki binodal əyrisi koordinat başlanğıcına daha yaxındır, yəni t -nin kiçik qiymətində sistem konsentrasiyanın daha kiçik qiymətində fazalara ayrılır. Müxtəlif ikifazalı polimer sistemlərində fazalara ayrılma müddəti də müxtəlif olur. Fazalara ayrılma müddəti onların özlülüklərindən, sıxlıqları fərqiindən və s. parametrlərdən asılıdır. Müxtəlif sistemlər üçün fazalara ayrılma müddətləri (τ) cədvəl II.2-də verilmişdir.

Сədvəl II.2

Sistem	(τ)
Dekstran-polietilenqlikol	5÷15 dəq
Duz- polietilenqlikol	5÷60 dəq
Dekstran-sulfat-PEQ	5÷60 dəq
Dekstran-metilselluloza	1÷12 saat
Dekstran-sulfat-polivinilsirt	0,5÷6 saat
Dekstran-sulfat-oksipropil dekstran	0,5÷6saat

Əgər sistemi əmələ gətirən fazaların özlülükləri eynidirsə fazalara ayrılma müddəti onların həcmələrinin nisbətindən asılı olur. İkifazalı polimer sistemlərində fazaəmələgətirən polimerlər yüklü deyillərsə sistemə daxil edilən duzların təsiri çox zəif olur. Lakin sistemdə polielektrolit olarsa duzların təsiri çox böyük olur. Məsələn, polietilenqlikol-dekstran sulfat-su sistemində duzların təsiri effektiv kationların aşağıdakı sıra boyu artır.

$Li^+ < NH_4^+ < N_a^+ < K^+$ (duzların hamısı xloridlərdir). Bəzi hallarda duzların konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərində ikifazalı sistemin əmələgəlməsi üçün polietilenqlikol lazım olmur, dekstran sulfat-duz-su ikifazalı sistem əmələ gətirirlər.

Təcrübələr göstərir ki, sistemi əmələ gətirən polimerlər polidispersdirlərsə onda böhran nöqtəsindən uzaqlarda fazalara ayrılma prosesi, yəni homogen fazadan heterogen fazaya keçid kəskin olur. Lakin sistemin böhran nöqtəyə yaxın tərkibində monodispers polimerdə olduğu kimi fazalara ayrılma kəskin olur. Çünki bu tərkibdə fazaların həcmi bərabər olur və fraksiya ayrılma baş vermir. Bəzən polidispers polimerlərdən təşkil olunmuş sistemlər ikidən çox fazalara ayrılırlar.

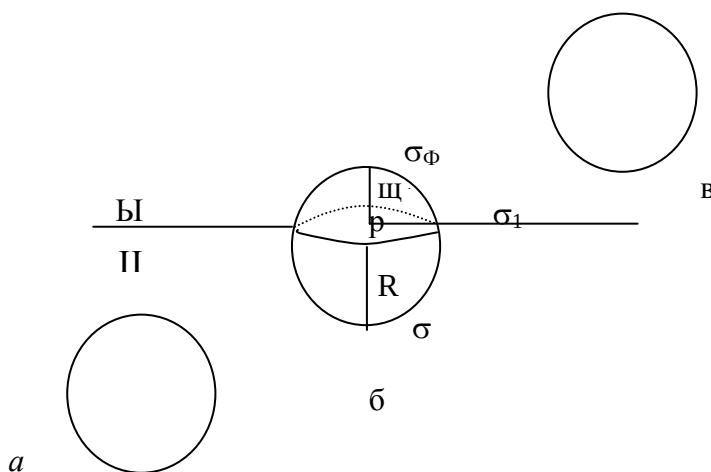
III FƏSİL. MADDƏLƏRİN İKİFAZALI SİSTEMDƏ PAYLANMASI

§ III.1. Broun hərəkəti və səth qüvvələrinin paylanmaya təsiri. Nəzəriyyə

Maddələrin hissəciklərinin ikifazalı sistemlərdə paylanmasının xarakteri iki bir-birinin əksinə olan proseslə müəyyən olunur. Onlardan biri hissəciklərin broun hərəkəti adlanan və nizamsız paylanmanı əks etdirən istilik hərəkətidir. Digəri isə hissəcikləri onların enerjiləri az olan fazaya yığmağa çalışan səthi qüvvələrdir. Əgər hissəciyi bir fazadan (I fazadan) ikinci fazaya (II fazaya) köçürmək üçün bu qüvvələrə qarşı görülən iş ΔE olarsa, onda broun hərəkəti nəzəriyyəsinə görə [104,105]

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (III.1)$$

olar. Burada C_1 və C_2 hissəciklərin uyğun olaraq I və II fazalarda konsentrasiyalarıdır, k – Bolsman sabiti, T – mütləq temperaturdur. Bircinsli səthə malik olan sferik hissəciklər üçün ΔE -nin qiyməti qravitasiya qüvvələri nəzərə alınmamaqla hesablanmışdır. Hissəciyin vahid səthinə düşən sərbəst enerjini (səthi gərilməni) σ (erq/sm²) işarə etsək, onda S səthi $\sigma \cdot S$ sərbəst enerjiyə malik olar. Bu enerji səth formalaşanda səth tərəfindən udulur, səth dağılanda isə ayrılır. İkifazalı maye sistemdə hissəciyin sərbəst səth enerjisinin qiyməti onun fazalarda necə yerləşməsindən asılıdır. Burada üç tip səth ola bilər (şəkil III.1)



Şəkil III.1

- 1) İki maye fazanı bir-birindən ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{12})
- 2) I fazada hissəciklə mayeni ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{F1})
- 3) II fazada hissəciklə mayeni ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{F2})

Əgər hissəcik tam II fazada olarsa onun sərbəst səth enerjisinin (G_2) qiyməti

$$G_2 = 4\pi R^2 \sigma_{F2} \quad (\text{III.2})$$

olar.

Tutaq ki, hissəcik şaquli olaraq I faza istiqamətində yuxarı qalxır. Əgər hissəcik birinci fazaya tam keçməyibsə və h hündürlüyü qədər daxil olubsa (şəkildə b vəziyyəti) onda hissəciklə birinci faza arasında sahəsi $2\pi Rh$ olan yeni səth yaranır. Bu hissəciyin səth enerjisini $2\pi Rh \cdot \sigma_{F1}$ erq qədər artırır. Eyni zamanda hissəciklə ikinci faza arasında olan səth $2\pi Rh$ qədər azalır və bu da hissəciyin səth sərbəst enerjisinin qiymətini $2\pi Rh \cdot \sigma_{F2}$ erq qədər azaldır. Bundan başqa iki maye fazanı bir-birindən ayıran səth πr^2 qədər azalır. Bu isə sistemin sərbəst səth enerjisini $\pi r^2 \sigma_{12}$ erq qədər azaldır. Beləliklə, b vəziyyətində (şəkil III.1) hissəciyin səthi qüvvələrlə qarşılıqlı potensial enerjisi G_h

$$G_h = 4\pi R^2 \sigma_{F2} + 2\pi Rh \sigma_{F1} - 2\pi Rh \sigma_{F2} - \pi r^2 \sigma_{12} \quad (\text{III.3})$$

olar. Lakin

$$r^2 = h(2R - h) \quad (\text{III.4})$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$G_h = \pi [2Rh(\sigma_{F1} - \sigma_{F2} - \sigma_{12}) + h^2 \sigma_{12}] + 4\pi R^2 \sigma_{F2} \quad (\text{III.5})$$

şəklinə düşər.

Hissəcik tamamilə birinci fazaya keçdikdə, yəni $h > 2R$ olduqda onun sərbəst səthi enerjisi

$$G_1 = 4\pi R^2 \sigma_{F1} \quad (\text{III.6})$$

olar. (III.5) ifadəsini diferensiallasaq

$$\frac{dG_h}{dh} = \pi [2R(\sigma_{F1} - \sigma_{F2} - \sigma_{12}) + 2h\sigma_{12}] \quad (\text{III.7})$$

və (III.7) ifadəsini h -a görə yenidən diferensiallasaq

$$\frac{d^2 G_h}{dh^2} = 2\pi \sigma_{12} \quad (\text{III.8})$$

alırıq. (III.7) və (III.8) tənliklərindən görünür ki, h -ın minimum qiyməti

$$h_{\min} = R \left(1 - \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right) \quad (\text{III.9})$$

ifadəsinə bərabərdir.

$0 < h_{\min} < 2R$ olduğundan G_h (III.9) ifadəsinin sağ tərəfinin qiyməti $0 - 2R$ arasında olur. Onda G_h -in minimum qiymət olması üçün

$$\left| \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right| < 1 \quad (\text{III.10})$$

şerti ödənilməlidir.

Beləliklə, (III.10) şərti ödənildikdə ($G_h = G_h \min$) hissəciyin fazaları ayıran səthdəki vəziyyəti daha dayanıqlı olur. Əgər,

$$\left| \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right| \geq 1 \quad (\text{III.11})$$

şerti ödənilirsə fazaların sərhəddində G_h minimum olmayacaq və hissəciyin ən dayanıqlı vəziyyəti onun fazaların ikisindən birində yerləşdiyi zaman alınacaqdır [106]. (III.5) tənliyinin sonrakı təhlili göstərdi ki, $G_h(h)$ asılılığını təsvir edən qrafiklər səthi nisbi gərilmə əmsalının qiymətlərindən asılı olaraq müxtəlif formalarda olacaqdır. Beş əsas hallar aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir (Şəkil III.2). Birinci və ikinci hallarda (a, b) (III.11) şərti ödənilir və (0-2R) intervalında h -ın hər hansı qiymətində G_h minimum qiymət almır. Onda $\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$ olarsa (şəkil III.2 a) hissəcik ikinci fazada minimum enerjiyə malik olacaqdır. Hissəcik ikinci fazadan birinci fazaya keçdikdə sərbəst səth enerjisinin dəyişməsinə (III.6)-dan (III.2)-ni çıxmaqla təyin etmək olar.

$$G_1 - G_2 = 4\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2}) \quad (\text{III.12})$$

Analoji olaraq, əgər $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ (şəkil III.2 b) olarsa hissəcik minimum enerjiyə birinci fazada malik olacaq. Onda hissəcik birinci fazadan ikinci fazaya keçdikdə sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$G_2 - G_1 = 4\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1}) \quad (\text{III.13})$$

olar. Bütün qalan hallarda (şəkil III.2 v, q, d) hissəcik minimum enerjiyə iki fazanı ayıran sərhəddə malik olacaqdır. σ_{F1} və σ_{F2} -nin qiymətlərindən asılı olaraq hissəcik sərhəddə müxtəlif vəziyyətlərdə olacaqdır (h – müxtəlif qiymətlər olacaqdır). Əgər $\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$ olarsa hissəcik şəkildə v vəziyyətində, əgər $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ olarsa q vəziyyətində, əgər $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olduqda isə d vəziyyətində olacaqdır. Hissəcik bir fazadan digərinə keçdikdə sərbəst səth enerjilərinin dəyişməsi (III.12) və (III.13) tənlikləri ilə ifadə olunurlar. Hissəcik birinci fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə (enerjinin minimum olan vəziyyətə) enerjinin dəyişməsinə (III.9)-dan h -ın minimum qiymətini (III.5)-də yerinə yazaraq və (III.6)-dan (III.5)-i çıxmaqla təyin etmək olar.

$$G_1 - (G_h)_{\min} = \frac{\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12}} \quad (\text{III.14})$$

Analoji olaraq bu fərqi hissəcik ikinci fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə də tapa bilərik:

$$G_2 - (G_h)_{\min} = \frac{\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12}} \quad (\text{III.15})$$

Əgər $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olarsa, onda hissəcik ixtiyari fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə səth sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$G_{1 \text{ в } 2} - (G_h)_{\min} = \pi R^2 \sigma_{12} \quad (\text{III.16})$$

olar.

Eyni növ hissəciklərin iki faza arasında paylanması tapmaq üçün (III.16) düsturunu (III.1)-də yerinə yazmaq lazımdır. Onda

$$\frac{C_1}{C_2} = K = e^{-\frac{4\pi R^2(\sigma_{F1} - \sigma_{F2})}{kT}} \quad (\text{III.17})$$

alırıq. Burada K – paylanma əmsalıdır.

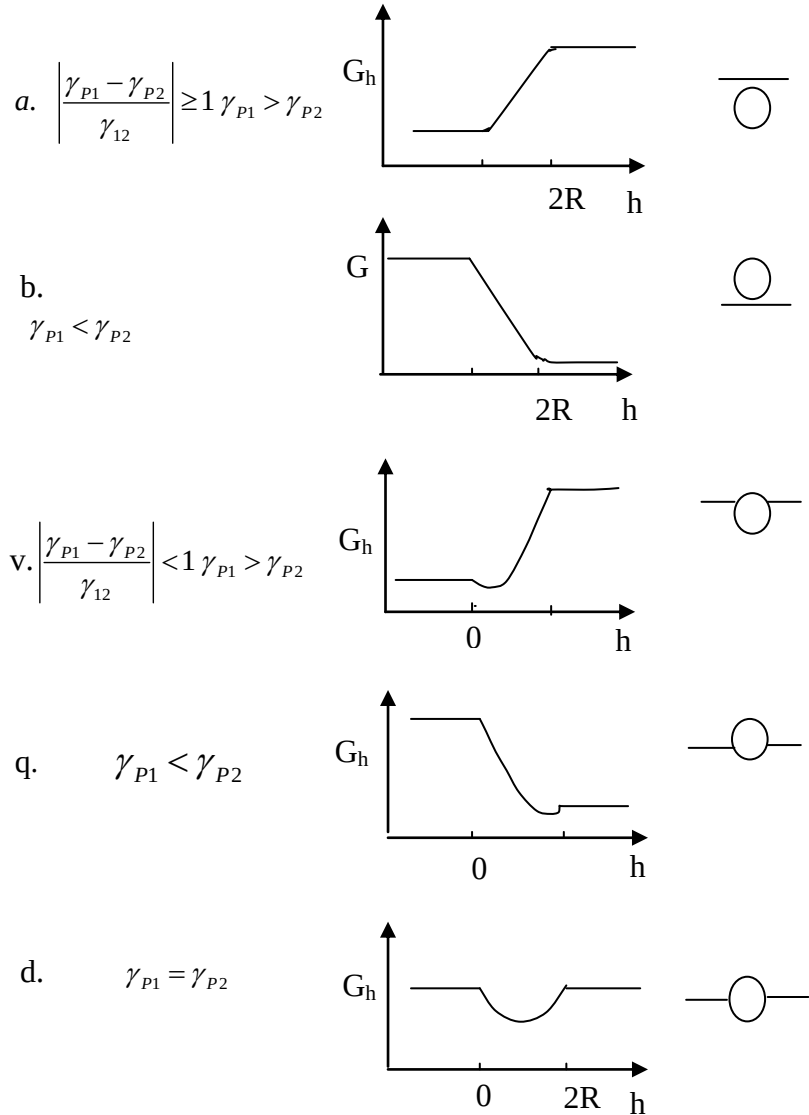
Ümumi halda hissəcik sferik formaya malik olmadığı halda (III.17)

$$K = e^{-\frac{S(\sigma_{F1} - \sigma_{F2})}{kT}} \quad (\text{III.18})$$

olur. S – hissəciyin səthinin sahəsidir.

(III.18) tənliyindən görünür ki, hissəciklərin ikifazalı sistemdə paylanması onların səthlərinin xassələrindən və sahələrindən kəskin asılıdır.

(III.17) ifadəsində $\sigma_{F1} - \sigma_{F2} = \text{const}$ olduğundan eyni səthi xassələri olan hissəciklərin ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı yalnız hissəciyin səthinin sahəsindən asılıdır.



ШЯКИЛ

Bu halda

$$K = e^{\frac{A\lambda}{kT}} \quad (\text{III.19})$$

olar. Burada $\lambda = -(\sigma_{F1} - \sigma_{F2})$.

Bu tənlik əvvəlki fəsildəki

$$K = e^{\frac{M\lambda}{kT}} \quad (\text{III.20})$$

tənliyinin analoqudur. Brenstey [107] göstərmişdir ki, böyük və sferik formaya yaxın olan molekullar üçün (III.20)-də molekul kütləsini hissəciyin səthinin sahəsi ilə əvəz etmək olar.

(III.18) ifadəsindən görünür ki, paylanma əmsalı hissəciyin səthinin sahəsi artdıqca arta da bilər ($\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$), azala da bilər ($\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$). Beləliklə, əgər bir növ hissəciklər üçün $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ olarsa, onda ölçüləri böyük olan hissəciklər daha çox aralanıb fazalarda qeyri-bərabər paylanacaqlar. İkifazlı sistemlər molekulyar kütləsi böyük olan hissəcikləri daha yaxşı aralaya (ayıra) bilirlər.

Hissəciklərin fazaların biri ilə onun digər faza ilə sərhəddində enerjinin minimumuna cavab verən hal üçün paylanmasını xarakterizə edən ifadə almaq üçün hissəciklərin enerjilər fərqinin (III.15) qiymətini (III.1)-də yazsaq

$$\frac{C_{\min}}{C_1} = e^{\frac{\pi R^2(\sigma_{F2} - \sigma_{F1} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12} \cdot kT}} \quad (\text{III.21})$$

alırıq. Burada $C_{\min}$ – fazaları ayıran nazik təbəqənin 1 sm³-də olan hissəciklərin sayı, C_1 – birinci fazanın 1 ml-də olan hissəciklərin sayıdır. Xüsusi halda $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olarsa adsorbsiya

$$\frac{a_{\min}}{C} = e^{\frac{\pi R^2 \sigma_{12}}{kT}} \quad (\text{III.22})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada C – hissəciklərin I və II fazalardakı konsentrasiyası, a – sərhəd səthinin 1 sm³-də hissəciklərin sayıdır.

$h = 0$ ilə $h = 2R$ arasında qalan bütün hissəcikləri sərhəd səthində adsorbsiya olunmuş hesab etmək olar və onların sayını (a) göstərilən məsafə intervalında olan bütün hissəcikləri toplamaqla tapmaq olar.

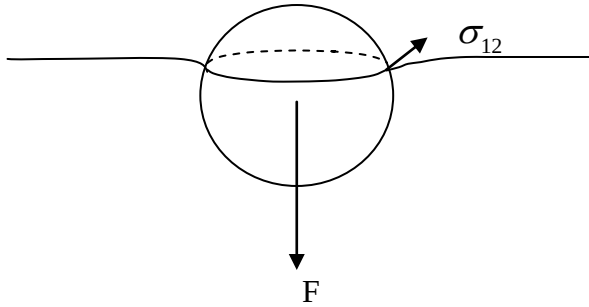
Beləliklə belə nəticəyə gəlmək olar ki; a) verilmiş fazada səthi gərilmə əmsalı sabit olan müxtəlif hissəciklərin ($\sigma_{F1} = \text{const}$, $\sigma_{F2} = \text{const}$, $\sigma_{12} = \text{const}$) radiusları böyük olduqca səthə adsorbsiya olmaları daha çox meylli olurlar; b) müxtəlif ikifazlı sistemlərdə eyni paylanma əmsalına malik olan hissəcik ($R = \text{const}$, $\sigma_{F1} = \text{const}$, $\sigma_{F2} = \text{const}$), σ_{12} böyük olduqca səthdə daha çox adsorbsiya olunur.

Xüsusi halda, $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olduqda (III.22)-yə görə hissəciyin fazalarda və onların sərhəddində paylanması onun radiusu və maye-maye sərhəddindəki səthi gərilmə əmsalı (σ_{12}) ilə müəyyən olunur. Beləliklə təbiətindən asılı olmayaraq istənilən hissəciklər hər iki fazaya eyni dərəcədə hərisdirlərsə ($k=1$) fazalar arasındakı sərhəd səthinə yığışmağa çalışırlar. Elə buna görədir ki, kiçikmolekullu fazalara eyni dərəcədə hərisliyi olan molekulları, məsələn zülalları ayırmaq həmişə çətinlik törədir. Zülalların ölçüləri və σ_{12} -nin qiymətləri o qədər böyükdür ki, hər iki fazaya eyni hərisliyi olan zülal molekulları praktiki olaraq fazaların sərhəddinə toplaşırlar. Radiusu 3 mm olan hissəciyin fazaların sərhəddinin səthi gərilmə əmsalı 1 erq/sm² ($t = 20^\circ\text{C}$) olan ikifazlı sistemdə paylanma əmsalı $a_{\min}/C$ təqribən 10^3 bərabər olur. Bu qiymətlər subutanol ikifazlı sistemdə molekulyar kütləsi 100000 olan zülal molekuluna uyğundur və makromolekulunun ölçüsü artdıqca bu kəmiyyət daha böyük olur.

III.2. Paylanma əmsalına təsir edən amillər

a) Ağırlyq qüvvəsinin təsiri.

Əgər hissəciyin sıxlığı fazaların sıxlığından böyük olarsa hissəcik ağırlyq qüvvəsinin (F) təsiri ilə aşağı düşməyə çalışacaqdır. Bu proses hissəciyin ölçüsündən və sıxlığından və fazaların sıxlıqlarından asılı olur. Bu qüvvəyə qarşı σ_{12} vektorunun şaquli toplanından və fazaları ayıran sərhəd müstəvisinin hissəcikdə kəsdiyi en kəsiyinin çevrəsinin uzunluğundan asılı yuxarıya yönəlmiş qüvvə təsir edir (şəkil III.3)



Şəkil III.3

Əgər bu qüvvə ağırlyq qüvvəsindən böyük olarsa hissəcik fazaları ayıran səthdə qalacaqdır. Bu qüvvəni təqribi qiymətləndirmişlər [107]. Tutaq ki, radiusu 1 mkm, sıxlığı 1,3 q/sm³ olan sferik hissəcik səthi gərilmə əmsalı $\sigma_{12} = 0,001 \frac{din}{sm}$ olan ikifazalı sistemin sərhəddində yerləşdirilmişdir. Tutaq ki, hissəcik ilə fazaları ayıran səthin kontakt dairəsinin diametri hissəciyin diametrinə bərabərdir. Sadəlik üçün hər iki fazanın sıxlığını bərabər götürsək hissəciyə təsir edən aşağı yönəlmiş ağırlyq qüvvəsinin qiyməti $F = g \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot 10^{-12} \cdot 0,3 \text{ din}$ olar.

Burada $g = 981 \frac{sm}{san^2}$ -dir.

Verilmiş şərtlər daxilində hissəciyə təsir edən yuxarı yönəlmiş qüvvə isə $0,001 \cdot 2 \cdot \pi \cdot 10^{-4} \text{ din}$ qiymətini alır.

Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, verilmiş halda ağırlyq qüvvəsi çox kiçikdir və ona görə hissəcik sərhəd səthində qalacaqdır. Lakin bəzi hallarda sərhəd səthi çoxlu sayda hissəciklərlə dolu olduqda, orada bir neçə lay hissəciklər yığılır və bu halda ağırlyq qüvvəsinin təsiri ilə hissəciklər aşağı düşə bilərlər.

b) Paylanma əmsalı və aktivlik.

Əgər iki faza tarazlıqdadırlarsa i -ci komponentin kimyəvi potensiallarının hər iki fazadakı qiymətləri bir-birinə bərabər olur.

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (\text{III.23})$$

1 və 2 indeksləri uyğun olaraq I (yuxarı) və II (aşağı) fazaları xarakterizə edir. Hər iki faza üçün eyni standart hal (μ_i^0) seçsək

$$\mu_i^0 + RT \ln f_{i,1} C_{i,1} = \mu_i^0 + RT \ln f_{i,2} \cdot C_{i,2} \quad (\text{III.24})$$

yaza bilərik. Burada C - molyar konsentrasiya, f – aktivlik əmsalıdır. Beləliklə, (III.24)-dən

$$\frac{C_{i,1}}{C_{i,2}} = \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} = K \quad (\text{III.25})$$

alırıq. K - paylanma əmsalıdır.

Verilmiş standart hal üçün paylanma əmsalı fazalarda aktivliklərin nisbəti ilə tərs mütənəsb olur.

v) Paylanma potensialı. Donnan effekti.

Tədqiq olunan hissəciklər və ya makromolekullar elektrik yükü daşıyırlarsa, onlar fazalarda başqa cür paylanırlar və fazalar arasında potensiallar fərqi meydana çıxır. Bu Donnan effekti $|107|$, $|108|$. Belə effektlər özünü, məsələn, yüklənmiş makromolekul məhlullarını duzların suda məhlullarından membran vasitəsilə ayırdıqda özünü biruzə verir. Bu ona görə baş verir ki, membran kiçik ölçülü ionları buraxdığı halda, böyük ölçülü makroionları buraxmır. Bu effekt zülalların osmotik təzyiqlərini ölçdükdə müşahidə olunur $|108|$.

Yüklənmiş molekullar olan ikifazalı sistemlərdə tarazlıq o vaxt yaranır ki, i -ci komponentin hər iki fazada elektrokimyəvi potensialları (φ_i) bərabər olsun.

$$\varphi_i = \mu_i + FzU \quad (\text{III.26})$$

Burada F – Faradey ədədi, Z – molekulun tam yükü, U – fazanın elektrik potensialıdır.

Beləliklə, tarazlıqda

$$\mu_i^0 + RT \ln f_{i,1} C_{i,1} + Fz_i U_1 = \mu_i^0 + RT \ln f_{i,2} C_{i,2} + Fz_i U_2 \quad (\text{III.27})$$

olur.

(III.27) tənliyini həll etsək

$$\ln K_i^* = \ln \frac{C_{i,1}}{C_{i,2}} = \ln \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} + \frac{Fz_i(U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.28})$$

və ya

$$\ln K_i^* = \ln K_i + \frac{Fz_i(U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.29})$$

alırıq. Burada K - fazalar arasında potensiallar fərqi olmadıqda K^* isə potensiallar fərqi olduğu hallardakı paylanma əmsalıdır.

İndi isə $A_{z^+} B_{z^-}$ - duzunun məhluluna baxaq. Duz məhlulda A^{z^+} müsbət ionuna və B^{z^-} - ionuna dissosiasiya edir. (III.29)-a görə müsbət ion üçün

$$\ln K_{A^{z^+}}^* = \ln K_{A^{z^+}} + \frac{F \cdot Z^+ (U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.30})$$

mənfi ion üçün isə

$$\ln K_{B^{z^-}}^* = \ln K_{B^{z^-}} - \frac{F \cdot Z^- (U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.31})$$

alırıq.

Hər iki fazanın elektroneytrallıq şərtinə görə

$$Z^+ C_{A^{z^+},1} = Z^- C_{B^{z^-},1} \quad (\text{III.32})$$

və

$$Z^+ C_{A^{z^+},2} = Z^- C_{B^{z^-},2} \quad (\text{III.33})$$

şərtləri ödənilməlidir. Bu isə o deməkdir ki,

$$\frac{C_{A^{Z^+,1}}}{C_{A^{Z^+,2}}} = \frac{C_{B^{Z^-,1}}}{C_{B^{Z^-,2}}} \quad (\text{III.34})$$

yəni

$$K_{A^{Z^+}}^* = K_{B^{Z^-}}^* = K_{A^{Z^-}B^{Z^+}}^* \quad (\text{III.35})$$

(III.29), (III.30) və (III.33)-dən

$$\ln K_{A^{Z^-}B^{Z^+}}^* = \frac{\ln \left[\left(K_{A^{Z^+}} \right)^{Z^-} \cdot \left(K_{B^{Z^-}} \right)^{Z^+} \right]}{Z^+ + Z^-} \quad (\text{III.36})$$

alırıq.

Bu halda duzun paylanma əmsalı

$$K_{A^{Z^-}B^{Z^+}}^* = \left[\left(K_{A^{Z^+}} \right)^{Z^-} \cdot \left(K_{B^{Z^-}} \right)^{Z^+} \right]^{\frac{1}{Z^+ + Z^-}} \quad (\text{III.37})$$

Məsələn, NaCl duzu üçün

$$K_{NaCl}^* = \left[K_{Na^+} \cdot K_{Cl^-} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.38})$$

Na₂SO₄ duzu üçün

$$K_{Na_2Cl_4}^* = \left[K_{Na^+}^2 \cdot K_{SO_4^{2-}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.39})$$

alırıq.

Fazalar arasındakı potensiallar fərqi üçün

$$U_2 - U_1 = \frac{RT}{Z^+ F} \ln \frac{K^*}{K_{A^{Z^+}}} \quad (\text{III.40})$$

və ya

$$U_1 - U_2 = \frac{RT}{Z^- F} \ln \frac{K^*}{K_{B^{Z^-}}} \quad (\text{III.41})$$

alırıq.

(III.41)-dən görünür ki, fazalar arasında potensial fərqi yalnız eyni bir duzun ionlarının fazalara hərisliyi müxtəlif olsunlar $\left(K_{A^{Z^+}} \neq K_{B^{Z^-}} \right)$, başqa sözlə hər bir ion üçün fazalardakı aktivliklərinin nisbəti müxtəlif olsun (III.25), fazalar arasındakı potensiallar fərqi duzun ionlarının yüklərinin cəmi artdıqca azalar (III.41). Bu potensiallar fərqi paylanma potensialı adlanır [109].

Tutaq ki, ikifazalı sistemdə ya zülal, ya da nuklein turşusu və duz paylanır. Polielektroliti AzP ilə işarə edək və tutaq bu polielektrolit Z ionuna (A⁺) və P^{Z⁻} ionuna dissosiasiya edir. Tutaq ki, sistemdə olan A⁺B⁻ duzu A⁺ və B⁻ ionlarına parçalanır.

Fazalar arasındakı tarazlıq şərtinə görə

$$\ln K_{p^{Z^-}}^* = \ln K_{p^{Z^-}} - \frac{FZ^-}{RT} (U_2 - U_1) \quad (\text{III.42})$$

A⁺ -ionu üçün

$$\ln K_{A^+}^* = \ln K_{A^+} + \frac{F}{RT}(U_2 - U_1) \quad (\text{III.43})$$

və B⁻ -ionu üçün

$$\ln K_{B^-}^* = \ln K_{B^-} - \frac{F}{RT}(U_2 - U_1) \quad (\text{III.44})$$

yazmaq olar.

Hər bir fazada elektroneytrallıq şərtinə görə yazı bilərik.

$$C_{A^+,1} = C_{B^-,1} + Z^- C_{p^{z-},1} \quad (\text{III.45})$$

$$C_{A^+,2} = C_{B^-,2} + Z^- C_{p^{z-},2} \quad (\text{III.46})$$

Əgər sistemdə AB duzu çoxdursa $(C_{AB} \gg Z^- C_{p^{z-}})$, $Z^- C_{p^{z-}}$ hədlərini atmaq olar. Onda (III.45) və (III.46) ifadələri

$$\begin{aligned} C_{A^+,1} &= C_{B^-,1} \\ \text{və} \quad C_{A^+,2} &= C_{B^-,2} \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

kimi yazıla bilər.

Belə olan halda fazalar arasındakı potensiallar fərqi

$$U_2 - U_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{B^-}}{K_{A^+}} \quad (\text{III.48})$$

kimi təyin olunur. $(U_2 - U_1)$ -in (III.48) qiymətini (III.42)-də yerinə yazsaq

$$\ln K_{p^{z-}}^* = \ln K_{p^{z-}} + \frac{Z}{2} \ln \frac{K_{A^+}}{K_{B^-}} \quad (\text{III.49})$$

alırıq.

Beləliklə, (III.49)-dən görünür ki, polielektrolitin paylanma əmsalı kiçik ionların paylanma əmsalından kəskin asılıdır. İonların müxtəlif fazalara hərislikləri müxtəlif olarlarsa, $(K_{B^-} / K_{A^+} \neq 1)$ polielektrolitin paylanma əmsalı yaranan potensiallar fərqiindən asılı olacaqdır. Polielektrolitin yükü böyük olduqda $(Z^- \gg 1)$ bu effekt $(U_2 - U_1)$ -in kiçik qiymətlərində belə böyük olacaqdır. Xüsusi halda, A və B ionları fazalarda bərabər paylandıqda $U_1 - U_2 = 0$ olur və polielektrolit üçün $K_{p^{z-}}^* = K_{p^{z-}}$ olur.

Digər kənar hala – polielektrolit duz sistemi paylandıqda polielektrolitin miqdarı duzun miqdarına nisbətən daha çox olan hala baxsaq $(Z^- C_{p^{z-}} \gg C_{A^+B^-})$. Belə halda (III.32) və (III.33) ifadələri

$$C_{A^+,1} = Z^- \cdot C_{p^{z-},1} \quad (\text{III.50})$$

$$C_{A^+,2} = Z^- C_{p^{z-},2} \quad (\text{III.51})$$

(III.50) və (III.51) ifadələrindən istifadə etsək $\ln K_{p^{z-}}^*$ üçün

$$\ln K_{p^{z-}}^* = \frac{\ln K_{p^{z-}}}{1 + Z^-} \quad (\text{III.52})$$

qiymətini alırıq. Nəticədə zülalın molekulunun yükü artdıqca $\ln K^*$ azalır (K^* - vahidə yaxınlaşır).

IV FƏSİL. SU-POLİMER İKİFAZALI SİSTEMLƏR

§ IV.1. Su-polimer ikifazalı sistemlər

Albertson [110] tərəfindən işlənib hazırlanmış su-polimer ikifazalı sistemlər suda həll və bir-biri ilə uyuşmayan iki polimerin müəyyən konsentrasiyalı qarışığından əmələ gəlir. Belə sistemlərin hər iki fazası su ilə zəngin olur (80÷90%) və ona görə də bioloji obyektlərin (zülallar, nuklein turşuları, viruslar, hüceyrə və s.) tədqiqi üçün çox əlverişlidir. Sistemin fazaları polimer tərkibi ilə fərqlənir (III fəsil) və hər faza hər hansı polimerlə zəngin olur. Bu fazalara fizioloji şərait yaratmaq üçün müxtəlif qeyri-üzvi duzlar daxil edilə bilər. Bioloji obyektlərin su-polimer ikifazalı sistemdə paylanması xarakterizə edən paylanma əmsalı (K) paylanma şəraitindən (məhitin Ph -ı, sistemin ion və polimer tərkibi temperatur və.s) və obyektin fərdi xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan maddələr ikifazalı sistemdə qeyri-asılı paylanırlar. Bu xüsusiyyətinə görə su-polimer ikifazalı sistemlərdə paylanma metodu biopolimerlərin fraksiyalara ayrılmasında, təmizlənməsində preparativ metod kimi geniş istifadə olunur [111].

Xarakteristikaları ən çox tədqiq olunmuş su-polimer ikifazalı sistemlərdən molekulyar kütləsi $5 \cdot 10^5$ olan dekstran və molekulyar kütləsi 6000 olan polietilenqlikol, dekstran ($5 \cdot 10^3$) – PEQ ($6 \cdot 10^3$), fikol ($4 \cdot 10^3$) – dekstran ($40-7701 \cdot 10^3$ kimi polimer cütləri məhlulları qarışıqlarından ibarət olan sistemləri göstərmək olar [109-111].

Preparativ məqsədlər üçün adətən dekstran ($500 \cdot 10^3$) – PEQ – (6000) – su ikifazalı sistem istifadə olunur. Bu sistemin fazalara ayrılma sürətinin böyük olması, fazaların kiçik optik sıxlığa malik olmaları, fazalarda suyun miqdarının çoxluğu ($\approx 90\%$) kimi bir sıra üstünlüklərini göstərmək olar. Analitik məqsəd üçün – təbii birləşmələrin və bioloji hissəciklərin nisbi hidrofobluqlarını tədqiq etmək üçün isə dekstran-40 və ya dekstran-70 və fikoldan təşkil olunmuş su-polimer ikifazalı sistemdən geniş istifadə olunur [113, 114]. Fikol-dekstran-40 və dekstran-70 – su sistemini işləyib hazırlanmış Muxoyevaya [115] görə biopolimerlər bu sistemdə paylandıqda heç bir konformasiya dəyişikliklərinə məruz qalmırlar.

Fikol – dekstran (40,70) – su ikifazalı sistemin daha bir üstünlüyü ondan ibarətdir ki, müxtəlif faza əmələ gətirən polimerlərdən təşkil olunmuş bu növ sistemlərdə paylanan maddələrin paylanma əmsallarını müqayisə etməyə imkan verir. Zaslavski [116] göstərmişdir ki, maddələrin fikol-dekstran-40 və fikol-dekstran-70 ikifazalı sistemlərdə paylanma əmsalları həlledicilərin

$$\ln K_i = a_i \ln K_0 + b_i \quad (\text{IV.1})$$

reqressiv tənliyi ilə təsvir olunurlar. Burada K_0 - maddənin standart seçilmiş ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı, K_i - həmin maddənin i -ci sistemdə paylanma əmsalı, a_i və b_i sabitlərdir.

a_i -kəmiyyəti ikifazalı sistemin fazalarının hidrofob xassələrinin fərqlərini əks etdirir:

$$a_i = \frac{\Delta G_i^{CH_2}}{\Delta G_0^{CH_2}} \quad (\text{IV.2})$$

Burada $\Delta G_i^{CH_2}$ - i -ci ikifazalı sistemdə CH_2 qrupunun bir fazadan digər fazaya keçməsi üçün lazım olan sərbəst enerji, $\Delta G_0^{CH_2}$ isə müqayisə olunan sistemdə həmin keçid enerjisidir. (IV.1) tənliyindəki b_i əmsalı müqayisə olunan ikifazalı sistemlərdə maddələrin bir fazadan digərinə keçdiyi zaman onun polyar qruplarının (hidrofil qruplarının) hidrostasiya enerjilərinin dəyişmələrinin fərqi xarakterizə edir [61,116] və paylanan maddələrin təbiətindən asılıdır. Zülalların, polinukleotidlərin, amin turşularının paylanmalarını müqayisə etdikdə b_i parametrinin sabit qalması [115] paylanan maddələrin fazaəmələgətirən polimerlərlə qarşılıqlı təsirdə olmadıqlarını göstərir. Ona görə də [114]-də paylanma əmsalının paylanan maddənin ikifazalı sistemin fazalarındakı su əhatəsi (mühit) ilə qarşılıqlı təsirlərinin fərqi xarakterizə etməsi haqqında irəli sürülən fikirlər tamamilə inandırıcıdır.

İkifazalı su-polimer sistemlərinin fazalarının su mühitinin xassələrinin fərqli olması onların polimer və ion tərkibinin müxtəlifliyinin bir başa nəticəsidir [113]. Bu fikir ilk dəfə Albertson [111] tərəfindən söylənilmiş və göstərilən fərq təqribi olaraq kəmiyyətə qiymətləndirilmişdir [117]. İkifazalı su-polimer sistemlərində fazaların hidrofobluqları arasındakı fərq metilen qrupunun fazalararası keçidi üçün lazım olan sərbəst Gibbs enerjisi ilə (ΔG^{CH_2}) xarakterizə olunmuşdur və göstərilmişdir ki, bu parametr ikifazalı sistemdə olan qeyri-üzvi duzların təbiətindən və konsentrasiyasından asılıdır. Fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi ikifazalı fikol-dekstran (40) və fikol-dekstran (70) sistemləri üçün tədqiq edilmişdir [113, 116, 118] və göstərilmişdir ki, fikolla zəngin olan faza dekstranla zəngin olan fazalara nisbətən daha hidrofobdur. Baxılan ikifazalı sistemlərin fazalarının nisbi hidrofobluqları arasındakı fərq metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjilərinin fərqi ilə xarakterizə olunur və bu fərq 10-40 Kal/mol CH_2 intervalında dəyişir. Sonradan görəcəyik ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemləri üçün analoji xarakteristika 720 kal/mol CH_2 tərtibində olur [61]. İkifazalı su-polimer sistemlərində fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi təyin etmək üçün Zaslavski və başqaları [113] alifatik zəncirinin uzunluqları ilə fərqlənən etalon (marker) maddələrin bu sistemlərdəki paylanma əmsallarını tədqiq etmişlər. Belə etalon maddələr kimi müxtəlif birləşmələr, o cümlədən, natrium alkilsulfatlar, alkiltrimetilammoniybromidlər, alkildimetil benzilammoniyxloridlər, alifatik yan zənciri olan amin turşularının natrium duzlarının dinitrometilləşdirilmiş törəmələri [113] və s. istifadə oluna bilər. Bu maddələrin paylanma əmsalı paylanan maddənin molekulunun karbohidrogen radikalının uzunluğundan asılılığı

$$\ln K = C + E \cdot n \quad (IV.3)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada K - paylanma əmsalı, n - karbohidrogen radikalında metil və metilen qruplarının sayı, C və E sabitlərdir. (10.3) tənliyindəki E - parametri $\ln K - n$ asılılığının bucaq əmsalını xarakterizə edir və ona görə CH_2 qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi ilə ΔG^{CH_2}

$$\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot E \quad (IV.4)$$

kimi əlaqədardır. Tədqiqatlar [117] göstərmişdir ki, E parametri homoloji sıraya malik maddələrin seçilməsindən asılı deyildir. İkifazalı sistemlərdə fazaları nisbi hidrofobluqların fərqi fazaların əmələ gətirən polimerlərin suyun strukturuna təsirləri ilə əlaqədardır. Fazalardakı polimerlərin tərkibi və konsentrasiyası müxtəlifdirlər və ona görə də suyun bu fazalardakı strukturu da müxtəlif olur.

Dekstranın və polietilenqlikolun sulu məhlullarının struktur temperaturunun tədqiqi (Uberreyer [38]) bu mülahizələrin doğruluğunu təsdiq etmişdir. Zaslavski [113] göstərmişdir ki, paylanan kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını (suya hərislik dərəcəsinə) qiymətləndirdikdə fazaları özlərinin nisbi hidrofobluqlarının fərqi nəzərə almaq lazımdır. İkifazlı su-polimer sisteminin fazasının nisbi hidrofobluğu dedikdə bu fazanın (məhlulun) hidrofob metilen (CH_2) qrupuna olan hərisliyi başa düşülməlidir [113,114]. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif xarakteristikali fazaəmələgətirən polimerlər (məsələn, müxtəlif molekulyar – kütlə paylanması olan) istifadə olunduqda eyni maddələrin nisbi hidrofobluqları bir-birindən fərqlənirlər [113]. Bu, xarakteristikalarına görə bir-birindən fərqlənən polimerlərin suyun strukturunu müxtəlif cür dəyişdirmələri ilə əlaqədardır. Beləliklə, belə birqiymətli nəticəyə gəlmək olar ki, su mühitinin kimyəvi tərkibi verilmiş maddənin bu mühitə olan hərisliyinə ciddi təsir göstərir. Yaranmış vəziyyətdə ən optimal yol hər-hansı ikifazlı sistemin (etalon kimi, müqayisə etmək üçün) seçilməsi və tədqiq olunan maddələrin paylanma əmsallarının bu sistemə gətirilməsidir (IV.1 tənliyi vasitəsi ilə).

(IV.3) tənliyindəki C parametrinin fiziki mənası [114,115]-də geniş təhlil edilmişdir. C parametrinin aşkar görünən fiziki mənası ondan ibarətdir ki, o, (IV.4) tənliyinə analoji olaraq paylanan molekulun iondaşıyan qrupunun paylanma əmsalının loqarifminə verdiyi paydır. Başqa sözlə, C parametri paylanan maddənin iondaşıyan fraqmentinin fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiymətini əks etdirir. [114]-də bu parametri hər bir fazadakı suyun ion hidratlaşmasında iştirak etmək qabiliyyətləri arasındakı fərqi xarakterizə etmək üçün istifadə olunması təklif olunmuşdur. Bu təklif ikifazlı sistemlərdə qeyri-üzvi duzlar olduqda bir çox hallarda fazalararası potensiallar fərqi olmasının müşahidə olunmasına əsaslanır [111]. Əmələ gələn potensiallar fərqi qeyri-üzvi duzların təbiətindən, konsentrasiyasından və fazaların polimer tərkibindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, sistemin fazalarının nisbi hidrofobluqları arasındakı fərq də eyni faktorlardan asılıdır.

Aparılan tədqiqat işləri nəticəsində [113-115] məlum olmuşdur ki, bu parametr fazalardakı suların paylanan maddələrin iondaşıyan fraqmentləri ilə qarşılıqlı təsirə girmək qabiliyyətlərinin fərqi, başqa sözlə, ion hidratlaşması prosesində iştirak etmə qabiliyyətinin fərqi əks etdirir. Bu fərq fazaların həcmində molekullararası qarşılıqlı təsirdə iştirak etməyən suyun miqdarı və daxili enerjisi ilə müəyyən olunur. Sözsüz ki, bu parametərə təsir edən bütün faktorları nəzərə almaq çətindir. Lakin ion hidrotasiyası prosesinin spesifikliyi bu prosesin kəmiyyətə qiymətləndirilməsini zəruri edir.

(IV.3) tənliyindəki E və C parametrlərini uyğun olaraq fazaların nisbi hidrofobluqlarının və fazaların hidrotasiya etmə qabiliyyətlərinin fərqi kimi istifadə edərək istənilən maddənin ikifazlı su-polimer sisteminə paylanma əmsalını

$$\ln K = n_0^{\text{CH}_2} E + mC \quad (\text{IV.5})$$

kimi göstərmək olar (təsvir etmək olar). Burada K , E və C kəmiyyətlərinin mənası bir qədər əvvəl müzakirə olunmuşdur. m paylanan maddələrin bütün iondaşıyan qruplarının hidratasiya qarşılıqlı təsirlərinin intensivliyini etalon maddənin ionogen qrupunun hidratasiya qarşılıqlı təsirinə nisbətini xarakterizə edir. [115] və [116]-də etalon (marker) maddə kimi alifatik yan zəncirə malik dinitrofenilləşdirilmiş amin turşuları götürülmüşdür. Ona görə marker maddənin ionogen qrupu kimi α -karboksil qrupu götürülmüşdür; $n_0^{\text{CH}_2}$ - paylanan bütün maddənin su mühiti ilə qarşılıqlı ion hidratasiyasından başqa bütün təsirlərin intensivliklərinin metilen qrupu ilə su mühitinin qarşılıqlı təsirinin intensivliyinə nisbətini xarakterizə edir. İonogen qrupları olmayan birləşmələr üçün (IV.5) ifadəsindəki ikinci hədd sıfır bərabər olur.

(IV.5) tənliyi bəzi zülalların [47], peptidlərin [121], peptidlərin [123] nisbi hidrofobluqlarının qiymətini tapmaq üçün müvəffəqiyyətlə istifadə olunmuşdur.

Beləliklə, sadalanan işlərdə qeyd olunur ki, maddənin su mühitinə hərisliyi maddənin kimyəvi təbiətindən asılı olmaqla yanaşı, eyni zamanda su mühitinin xarakteristikalarından

da aslıdır. |113-115|-də göstərilmişdir ki, ikifazlı su-polimer sistemlərində fazaların polimer və ion tərkibi dəyişdikdə hər iki parametrin (C,E) qiymətlərinin dəyişdiyi müşahidə olunur. Bunun nəticəsində müxtəlif iondaşıyan təbii birləşmələrin su mühitinə olan hərisliyi su mühitinin ion tərkibindən asılıdır |115|. Amin turşuları tərkibinə və üçüncü tərtib strukturuna (konformasiyasına) görə bir-birinə çox yaxın olan müxtəlif heyvanların qanından alınmış albuminlər müxtəlif duz tərkibli sistemlərdə müxtəlif nisbi hidrofobluqlara malikdirlər. Məsələn, qoyun qanının albuminin duz tərkibi (0,11 mol bufer ($pH=7,4$)) olan sistemdə nisbi hidrofobluğu $-4,6 CH_2$ qrupunun, ion tərkibi (0,15 mol $NaCl$ 0,01 mol buferdə $pH=7,4$) olan sistemdə isə $-22,6 CH_2$ – qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir. Donuz qanından alınan albuminin isə həmin sistemlərdə nisbi hidrofobluqları uyğun olaraq $+2,1$ və $-24,5 CH_2$ qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir. Donuz qanından alınan albuminin isə həmin sistemlərdə nisbi hidrofobluqları uyğun olaraq $+2,1$ və $-24,5 CH_2$ qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir |117, 119|. Təcrübələr göstərmişdir ki, maddələrin nisbi hidrofobluqları onların kimyəvi təbiətindən, strukturundan və su əhatəsinin tərkibindən asılı olmaqla yanaşı molekulun konformasiyasından da asılıdır. Bəzən kimyəvi birləşmələrin konformasiya dəyişiklikləri onların nisbi hidrofobluqlarına molekula daxil edilən əvəzedicilərin göstərdiyi təsirdən də güclü təsir edir |120|.

Beləliklə, müxtəlif müəlliflərin apardığı çoxlu sayda tədqiqatlar göstərdi ki, maddələrin nisbi hidrofobluqları onların kimyəvi təbiətindən, molekulun məhluldakı strukturu və konformasiyasından və onların əhatəsində olan su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılıdır.

Göründüyü kimi su mühitinin tərkibinin kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluğuna təsiri bioloji sistemlərdə gedən proseslərdə mühüm rol oynaya bilər.

Su mühitinin tərkibinin təbii birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarına təsirinin bioloji proseslərdə rolu haqqında irəli sürülmüş hipotezlərdən biri ondan ibarətdir ki, |47| qan plazmasında zülalların mikroəhatəsinin ion tərkibinin dəyişməsi bu zülalların plazmaya və qan damarlarının divarlarına olan hərislik dərəcəsinə təsir edir və bu da öz növbəsində biomakromolekulların qana sorbsiya və desorbsiya proseslərinə təsir edir |148|. Liposomların canlı orqanizmdə istiqamətlənmiş nəqli haqqında analoji hipotez ondan ibarətdir ki, liposomların toxumalarda və orqanlarda paylanması onların səthlərinin nisbi hidrofobluqları ilə müəyyən olunur və onların su əhatəsinin kimyəvi tərkibindən asılıdır |54|. Müxtəlif insanların və heyvanların qanlarından alınmış albuminlərin və eritrositlərin nisbi hidrofobluqları ilə onların su mühitinin ion tərkibi arasında müəyyən olunmuş korrelyasiya əlaqələri |47| və |54|-də irəli sürülən hipotezləri dolayı yolla olsa da təsdiq edir. İnsanın və müxtəlif heyvanların qanlarının bütün zülallarının birgə nisbi hidrofobluqlarının verilmiş bioloji növ üçün sabit qalması az əhəmiyyətli olmayan faktlardandır və onu göstərir ki, qanda kiçikmolekullu komponentlərin tərkibinin dəyişməsi bütün zülalların su mühiti ilə qarşılıqlı təsirinə göstərdiyi təsir çox cüzdür. Bu mülahizələr kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqları ilə onların bioloji aktivliyi arasındakı əvvəlki fəsildə baxılan münasibətlər haqqındakı müzakirələrə müəyyən aydınlıq gətirir. Başqa sözlə qəbul etmək lazımdır ki, canlı orqanizmə tarazlıqda olan sistem kimi baxmaq ideyası düzgün ideyadır. Bütün bioloji sistemlərdə ümumi həlledici su olduğundan hesab etmək olar ki, su-polimer ikifazlı və ya çoxfazlı sistemlər kifayət qədər yaxşı yaxınlamada bioloji çoxfazlı sistemlərin modeli kimi qəbul oluna bilər |74,75|.

Məlum olduğu kimi çoxfazlı su-polimer sistemlərində kimyəvi birləşmələrin paylanması müəyyən edən əsas xarakteristikaları ayrı-ayrı fazaların hidrofobluqları və fazalardakı suyun ion qruplarının hidratasiyasında iştirak etmə qabiliyyətidir. Bu xarakteristikalar fazalarda olan polimerlərin və ionların suyun strukturuna təsiri ilə əlaqədardırlar |114, 116|. Müxtəlif bioloji mayelərin, toxuma və hüceyrədaxili mayelərin makromolekulyar və ion tərkibləri müxtəlif olduğundan bu mayelərin su mühitinin strukturları bir-birindən fərqlənirlər. Su-polimer ikifazlı sistemlərin xarakteristikalarının tədqiqi ilə məşğul olan müəlliflər |112-119, 121-124| fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqlənməsinin ölçüsü kimi metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi götürmüşlər. Bu

xarakteristika üzvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün də geniş istifadə olunur (122-123). Ona görə müxtəlif maddələrin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə paylanmasına baxaq.

§ IV.2. Su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlər

Məlum olduğu kimi, maddələrin istənilən ikifazalı sistemdə tarazlıq paylanması bu maddənin kimyəvi potensialının hər iki fazada eyni qiymət alması ilə xarakterizə olunur.

$$\mu^I = \mu^{II} \quad (IV.6)$$

Buradan maddənin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemində tarazlıq paylanma əmsalı (K)

$$K = \frac{C_{\text{üzvi}}}{C_{H_2O}} \quad (IV.7)$$

ilə maddənin su fazasından üzvi fazaya keçid sərbəst enerjisi ($\Delta G_{H_2O \rightarrow \text{üzvi}}$) arasında

$$\Delta G_{H_2O \rightarrow \text{üzvi}} = RT \ln K \quad (IV.8)$$

münasibətini alırıq. Burada T mütləq temperatur, R – universal qaz sabiti, C_{H_2O} və $C_{\text{üzvi}}$ – paylanan maddənin uyğun olaraq su və üzvi birləşmə fazasındakı molyar hissələrlə ifadə olunan konsentrasiyalarıdır. Molyar hissə ilə molyar konsentrasiya arasında münasibəti nəzərə alsaq paylanma əmsalının loqarifmi üçün

$$\log K = \log \left(\frac{C'_{\text{üzvi}}}{C'_{H_2O}} \right) + \log \left(\frac{V_{H_2O}^0}{V_{\text{üzvi}}^0} \right) \quad (IV.9)$$

alırıq. Burada $C'_{\text{üzvi}}$ və C'_{H_2O} paylanan maddənin üzvi və su mühitindəki molyar konsentrasiyaları, $V_{H_2O}^0$ və $V_{\text{üzvi}}^0$ – isə sistemin su və üzvi fazalarının molyar həcmələri.

Maddələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanmasını termodinamik olaraq xarakterizə etdikdə fərz edilir ki, [124] sistemin fazaları bir-birlərinə qarışmırlar, lakin məlumdur ki, əslində bu şərt ödənmir.

Kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını tədqiq etmək üçün yararlı olan ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərini əmələ gətirmək üçün dietil efiri, xloroform, zeytun yağı, H -butanol, H -oktanol və s. kimi doymuş karbohidrogenlərdən istifadə olunmuşdur [61, 125, 126]. Hal-hazırda qeyri-polyar mühit yaratmaq üçün ən optimal həlledici H -oktanol hesab olunur və kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün geniş istifadə olunur. Maddənin sistemin qeyri-su fazasından su fazasına köçürülməsi nəzəri olaraq təhlil edildikdə hesab edilir ki, [61] paylanma prosesinə molekulun bu fazanın birindəki boşluqdan digərindəki boşluğa köçürülməsi kimi baxmaq olar. Pekkerin [61] fikrinə görə maddələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində paylanmasını tədqiq etdikdə paylanan molekulun ölçülərini nəzərə almaqla yanaşı sistemin fazalarının strukturlarına xüsusi diqqət yetirmək lazımdır. Bu model eyni maddələrin müxtəlif su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə paylanma əmsallarının fərqlənməsi ilə çox yaxşı uzlaşır [30, 61, 126]. Bu əmsallar bir-birilə reqressiv tənliklərlə əlaqədardırlar (IV.1 tənliyi).

Müxtəlif kimyəvi təbiətli maddələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsallarını müqayisəli təhlil etdikdə tədqiqatçılar paylanan maddələrin üzvi mühitlə spesifik solvatsiya olunması proseslərinin təsiri ilə əlaqədar tədqiqatçılar çətinliklərlə rastlaşmalı

olmuşlar [61, 126,127]. Ona görə bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün iki yanaşma təklif olunmuşdur: a) bu yanaşmada maddələrin (üzvi birləşmələrin) nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün suyun hər bir üzvi həlledicidə həllolma qabiliyyəti təyin olunur [126]; b) analoji göstərici kimi metilen qrupunun ikifazalı sistemin su fazasından üzvi fazaya hipotetik keçidin sərbəst enerjisi götürülür [30,122,123]. İkinci göstəricinin üstünlüyü bu parametrin həm qeyri-su mühitinin, həm də üzvi birləşmənin doymuş sulu məhlulunun xassələrinə olan həssaslığı ilə əlaqədardır.

Əvvəlki paraqrafda qeyd etdiyimiz kimi Vanq [31] su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemin su fazasına əlavə olunan elektrolitlərin bu sistemin xassələrini dəyişdirdiyini müşahidə etmişdir. [31]-də göstərilmişdir ki, hətta ion daşımayan birləşmələrin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə paylanma əmsalları H -oktanol-su və H -oktanol bufer sistemləri üçün bir-birindən fərqlənirlər və bu fərq bufer duzlarının təbiətlərindən asılı olur. Bu zaman maddənin müxtəlif ikifazalı sistemlərdəki paylanma əmsallarını bir-biri ilə əlaqələndirən IV.1 tipli reqressiv tənliklərdəki a_i və b_i əmsalları da (fiziki mənalı V fəsil Ə1-də təhlil edilmişdir) da fərqlənirlər. Məsələn, iondaşımayan maddənin H -oktanol-su və H -oktanol-0,01m asetat buferi ($pH=4,0$) sistemlərindəki paylanma əmsalları bir-biri ilə

$$\log K_0 = -0,020 + 0,988 \log K_I \quad (IV.10)$$

reqressiv tənliyi ilə, həmin maddənin H - oktanol - su və H - oktanol - 0,01m fosfat buferi ($pH=7,4$) sistemlərindəki paylanma əmsalı

$$\log K_0 = -0,045 + 0,992 \log K_{II} \quad (IV.11)$$

reqressiv tənliyi ilə, H -oktanol-su və H -oktanol 0,01m bikarbonat buferi ($pH=9,2$) sistemləri üçün isə

$$\log K_0 = -0,025 + 0,997 \log K_{III} \quad (IV.12)$$

reqressiv tənliyi ilə təsvir olunurlar. Burada K_0 - iondaşımayan birləşmənin H -oktanol-su ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı, K_I, K_{II} və K_{III} isə H -oktanol üzvi faza ilə su fazası müxtəlif buferlərlə əvəz olunan sistemlərdə paylanma əmsallarıdır. b_i əmsalının fiziki mənasını nəzərə alsaq (IV.10 - IV.12) tənliklərindən belə nəticəyə gəlmək olur ki, sistemdə paylanan maddələrin solvatsiya və hidrasiya qarşılıqlı təsirləri buferin təbiəti və turşuluğundan (pH) nəzərə cərpacaq dərəcədə asılıdır.

a_i - əmsalının həmin tənliklərdəki qiymətlərinin müqayisəsindən görünür ki, ikifazalı sistemin su fazasının hidrofobluğu pH – kiçik olduqca təmiz suyun hidrofobluğundan daha çox fərqlənir.

Külli miqdarda kimyəvi birləşmələrin müxtəlif üzvi birləşmələrdən təşkil olunmuş ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsallarının təhlili nəticəsində üzvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqları şkalası yaradılmışdır [30, 122, 123], nisbi hidrofobluqlar metilen qrupunun ikifazalı sistemin üzvi fazasından su fazasına hipotetik keçidinin sərbəst enerjisi ilə ifadə olunmuşlar.

Kimyəvi maddələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemindəki paylanma əmsalına təsir edən faktorlara nəzər salaq. Hər şeydən əvvəl maddələrin nisbi hidrofobluqlarının paylanma metodu ilə qiymətləndirilməsinin bu parametrin maddələrin suda və üzvi birləşmədə həllolma qabiliyyətini ölçməklə qiymətləndirilməsinə nisbətən üstünlüyünü qeyd etmək lazımdır. Qeyri-polyar maddənin suda həllolması prosesini nəzəri olaraq üç hipotik mərhələyə bölmək olar [128]: 1) həll olan maddənin ilkin təmiz maddə mühitindən uzaqlaşdırılması; 2) suda həll olan maddənin ölçülərinə uyğun boşluğun yaradılması; 3) həllolan maddənin molekulunu ilkin

vəziyyətdən sudakı boşluğa köçürülməsi. Maddənin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində paylanmasına onun fazanın birindən digərində yaradılmış boşluğa köçürülməsi proses kimi baxmaq olar [61]. Paylanma metodunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, bu metodda həll olan maddənin təmiz fazasındakı molekullararası qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaq ehtiyacı yoxdur. Bundan əlavə, bu metodla suda və üzvi mühitdə yüksək qabiliyyətinə həllolma malik olan maddələri tədqiq etmək mümkündür. Aydındır ki, belə maddələri həllolma qabiliyyətlərinin müqayisəsi metodu ilə tədqiq etmək olmaz.

Beləliklə, həm paylanma prosesi, həm də həll olma prosesi ikifazalı sistemin su fazasında paylanan maddənin molekulunun ölçüsünə uyğun boşluğun hansı dərəcədə asanlıqla yarana bilməsindən asılıdır. Melander və Xorvatın [32] hipotezinə görə su fazasında qeyd olunan boşluğun əmələ gəlməsi sərbəst enerjisi suyun halından (strukturundan) asılıdır. [31] -də müəyyən olunmuşdur ki, ikifazalı sistemin su fazasında olan qeyri-üzvi duzlar boşluğun əmələgəlmə sərbəst enerjisinə güclü təsir göstərirlər. Buradan belə bir məntiqi nəticə çıxarmaq olar ki, su fazasında olan üzvi həlledici də əmələ gələn boşluğun sərbəst enerjisini dəyişdirəcəkdir. Ona görə üzvi həlledicilərin nisbi hidrofobluqlarının su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjinin təhlilindən alınan qiymətləri, əslində, üzvi birləşmələrdən çox üzvi birləşmə ilə doymuş məhlul əmələ gətirən su fazası ilə su ilə doymuş buxar əmələ gətirən üzvi həlledici fazasının aralarındakı nisbi hidrofobluqlarının fərqi xarakterizə edir. Buna misal olaraq [30] -də alınmış nəticələri göstərmək olar. [30] -də göstərilmişdir ki, *H*-oktanol-su ikifazalı sistemin su fazasında 0,11*M* fosfat buferi (*pH*=7,4) daxil etdikdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi 720 *kal/mol* qiymətindən 618 *kal/mol* qiymətinə qədər dəyişir [61].

Yəqin ki, hesab etmək olar ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sisteminə daxil edilən digər əlavələr, məsələn, suda həll olan yüksək molekululu birləşmələrdə su fazasının xassələrini analoji olaraq dəyişəcəklər. Ubrreyterin [38] suda həll olan polimerlərin suyun struktur temperaturuna təsirini tədqiq edərkən aldığı nəticələr deyilənləri sübut etdi. Özlülüyün temperaturdan asılılığının tədqiqi [38] göstərdi ki, dekstran və poliakrilamid suyun strukturunu dağıdır. Jelatin isə onu strukturlaşdırır, polivinilpirrolidon suda təmiz sudan fərqli başqa bir stabil struktur formalaşdırır. Ümumiyyətcə [38] -ə görə bəzi polimerlər suyu strukturlaşdırır, bəziləri onun strukturunu dağıdır, bəziləri isə suyun strukturun nəzərə cərpacaq təsir göstərmir.

Beləliklə, elmi ədəbiyyatın təhlili iki prinsipial nəticəyə gətirib çıxarır:

1) Əksər sintetik və bioloji polimerlər suyun strukturunu dəyişdirir; 2) Maddələrin suyun strukturuna kəmiyyətcə təsirini su fazasına bu maddələr daxil edilmiş ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiyməti ilə xarakterizə etmək olar.

IV.3. Sintetik və bioloji polimerlər və hidrofob qarşılıqlı təsirlər

Hidrofob effektinin təzahürünə xarakterik misal olaraq səthi aktiv maddələrin (SAM) sulu məhlullarında baş verən mitseləmələgəlmə prosesini göstərmək olar [129, 130]. Bu prosesin ən vacib xarakteristikalarından biri mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyasıdır (MKK). MKK elə konsentrasiyadır ki, bu konsentrasiyada səthi aktiv maddələrin (SAM) molekulları və ya onların aqreqatları (mitsellər) əmələ gətirərək məhlulun həcmindən ayrılaraq ayrıca faza əmələ gətirirlər [129, 130]. Mitseləmələgəlmə prosesi və MKK-nın qiyməti səthi aktiv maddələrin molekullarının həndəsi ölçü və formalarından, kimyəvi təbiətindən, həlledicinin təbiətindən və onun daxilində olan birləşmələrin (duzların, qeyri-elektrolitlərin, polimerlərin, üzvi həlledicilərin və s.) konsentrasiyasından asılıdır.

İondaşıyıcı səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarında MKK-ya duzların təsirini məhlulda olan əks ionların səthi aktiv maddələrin ionlarına göstərdiyi ekranlaşdırıcı effekti ilə izah etmişlər [129, 130]. Bu effekt nəticəsində (SAM)-lərin eyni adlı yüklərə malik hidrofilyar qruplarının mitsell-sulu məhlul sisteminin sərhəddinə toplanmasına mane olan elektrostatik dəf etmə qüvvələri zəifləyir. Üzvi həlledicilərin əlavə olunmasının səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarda mitsel əmələ gətirməsi prosesinə təsiri daha mürəkkəb xarakter daşıyır [43].

Asetonun və *H*-propanolun su-üzvi birləşmə məhlulunda alkilammoniy - xloridlərin MKK-na təsirin tədqiqi göstərmişdir ki, bu kəmiyyət deterqentin sulu məhlulundakı həlledicinin fiksə olunmuş konsentrasiyasında maksimumdan keçir [131]. Müşahidə olunan bu effektin Miyaqışı [151] asetonun və *H*-propanolun təsiri ilə su məhlulunun nisbi hidrofobluğunun dəyişməsi ilə, başqa sözlə, suyun strukturunun və hidrofob qarşılıqlı təsirlərin intensivliyinin dəyişməsi ilə izah edir. Bu dəyişmə isə öz növbəsində deterqentin su mühitinə olan hərisliyinə təsir edir. Şik və başqaları [132] iondaşmayan səthi aktiv maddələrin su-duz məhlullarında mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyasının qiymətinin duzun təbiətindən və konsentrasiyasından asılılığını duzların suyun strukturuna analogi təsiri ilə izah etmişlər. Suyun strukturunu çox güclü dəyişdirən karbamidin əlavə olunması iondaşıyan və iondaşmayan səthi aktiv maddələrin su məhlullarında MƏG prosesinə köklü təsir göstərir [130,132].

Məlumdur ki, [133,134] natriumalkilsulfatın və setiltrimetilammonium bromidin MKK-nın qiymətləri polietilenqlikol və polivinilspirt kimi polimerlərin təsiri ilə nəzərə cərpacaq dərəcədə dəyişirlər. [134]-ə görə metilen qrupunun sudan polietilenoksidin sulu məhluluna hipotetik keçid sərbəst enerjisi analogi xarakteristikasının sudan mitselin nüvəsinə keçid qiymətindən bir qədər çox olur. Səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarında MKK-nın qiymətinin yüksəkmolekullu birləşmələrinin təsiri ilə sürüşməsi «mitseləoxşar» polimer – SAM komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur [134].

Səthi aktiv maddələrin polimerlərlə qarşılıqlı təsirlərin müxtəlif metodlarla tədqiq etdikdə (tarazlıq analiz metodu [134], səthi gərilmə əmsalının ölçülməsi metodu [133]) alınan nəticələri izah etmək üçün polimerləri su məhluluna daxil etdikdə suyun strukturunun və ya suda molekullararası qarşılıqlı təsirlərin dəyişdiyini qəbul etmişlər [133, 134]. Məsələn, polivinil spirti olan SAM-nun sulu məhlulunda səthi aktivliyin azalmasının səbəbi onun konsentrasiyasının polimerlərlə əmələ gətirdiyi komplekslərin hesabına azalması deyil, su mühitinə olan hərisliyin artması ilə əlaqədardır.

Aromatik karbohidrogenlərin, polivinilpirrolidonun, donuz albuminin və digər maddələrin suda məhlullarında həllolma qabiliyyətlərinin tədqiqi yuxarıda irəli sürülən hipotezin düzgünlüyünü təsdiq edir. Məsələn, perilenin albuminin sulu məhlulunda həllolma qabiliyyəti 43 mm/M_{zülal}, tetrametil turşusunun sulu məhlulunda 0,55 mm/M_{turşu} və polivinilpirrolidonun sulu məhlullarında 0,32 mm/M polimer qiymətlərini alır.

Fermentativ reaksiyalar mühitinə suda həll olan polimerləri daxil etdikdə fermentlərin, substratların və inhibitorların kimyəvi aktivliyi artır [136]. Fermentativ reaksiyaların komponentlərinin xarakteristikalarının dəyişməsinə bir çox səbəblərlə izah etməyə cəhd olunsada polimerlərin suya təsir edərək, onun strukturunu dəyişdirməsinin bu proseslərdə rolu daha inandırıcıdır [137].

Məlumdur ki, müxtəlif suda həll olan polimerlər su məhlullarından zülalları çökdürmə qabiliyyətinə malikdirlər [137].

Polietilenqlikol, polivinil spirti, dekstran və polivinilpirrolidon bu növ polimerlərdəndirlər.

I fəsildə duzların biopolimerlərin suda həllolma qabiliyyətinə təsiri mexanizmi haqqında Melandar-Xorvat [33] hipotezinə toxunmuşduq. Melander-Xorvat modeli

$$\ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) = \beta + \Lambda \cdot m - \sigma \Omega \cdot m \quad (\text{IV.13})$$

tənliyi ilə təsvir oluna bilər. Burada ω və ω_0 zülalın uyğun olaraq duzun sulu məhlulunda və təmiz suda həllolma qabiliyyətləri, m – duzun konsentrasiyası, σ – səthi gərilmənin molyar inkrementi, β, Λ və Ω fiziki mənalı əvvəlki paraqraflarda göstərilmiş sabitlərdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, (IV.13) tənliyinin forması polietilenqlikolun zülalların həll olmasına olan təsirini təsvir edən

$$\log S = K - \alpha [\text{PEF}] \quad (\text{IV.14})$$

tənliyi ilə praktiki olaraq üst-üstə düşür. Burada S –zülalın polietilenqlikolun sulu məhlulunda həllolma qabiliyyəti $[\text{PEQ}]$ - polietilenqlikolun konsentrasiyası, K və α - zülalın təmiz suda həllolma qabiliyyəti və polimerin zülalın həllolma qabiliyyətinin təsirini xarakterizə edən parametrdir. [137]-də polietilenqlikolun zülalın həllolma qabiliyyətinə təsirini xarakterizə edən aşağıdakı tənlik alınmışdır:

$$\log S = \log \alpha_0 - A_{12} [\text{PEF}] \quad (\text{IV.15})$$

Burada α_0 - zülalın doymuş su məhlulundakı aktivliyidir, A_{12} – məhlulda zülalın aktivlik əmsalının polimerin konsentrasiyasından asılılığının aşağıdakı tənliklə ifadə olunan xarakteristikasıdır:

$$\log \gamma_p \approx A_{12} [\text{PEF}] \quad (\text{IV.16})$$

γ_p - zülalın polimer məhlulundakı aktivlik əmsalıdır. (IV.13), (IV.14), (IV.15) tənliklərinin hər biri müxtəlif əlavələr olduqda zülalın suda həllolma qabiliyyətini xarakterizə edir. Bunlardan (IV.13) tənliyi sistemə duz əlavə olunan, (IV.14) və (IV.15) tənlikləri isə sistemə iondaşmayan polimer əlavə olunan hala uyğundurlar. Bu tənliklərin oxşarlığının təsadüfi olmadığını təsəvvür etsək, duzların və polimerlərin zülalların suda həllolma qabiliyyətinə təsirinin eyni və ya qismən eyni bir mexanizmlə həyata keçdiyini qəbul etmək olar.

Zülalların suda həllolma qabiliyyətinə duzların təsirinin mexanizmi polimerlərin analoji təsirindən daha geniş tədqiq olunduğundan Melander və Xorvat [33] modelinə bir daha nəzər salaq. Bu modelinə bir daha nəzər salaq. Bu modelə görə duzların çökdürücü təsiri onların çökdürmə əmsalları ilə xarakterizə olunurlar. (IV.13) tənliyindəki Ω sabiti zülal makromolekulunun səthinin qeyri-polyar hissəsinin sahəsini, həlledicinin molyar həcmi, yəni duzların təsiri ilə həllolma qabiliyyəti dəyişən biopolimerin spesifik xassələrini xarakterizə edir. σ - parametri duzun su məhlulunun səthi gərilməsinə təsirini xarakterizə edir. Məlumdur ki, [138] polimerlər su məhlullarının səthi gərilməsinə təsir göstərir. Digər tərəfdən [139]-də müəyyən olunmuşdur ki, ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində fazalararası səthi gərilmə əmsalının qiyməti bu sistemi əmələ gətirən üzvi həlledicilərin nisbi hidrofobluqlarından, başqa sözlə metilen qrupunun su fazasından qeyri-su fazasına keçid sərbəst enerjisindən asılıdır. Bütün bunlar polimerlərin zülalların suda həll olmasına təsirinin heç olmazsa, qismən onların su məhlulunun nisbi hidrofobluğunu dəyişdirməsi ilə əlaqədar olduğunu deməyə imkar verir. Beləliklə, sistemə daxil edilən polimer onun nisbi hidrofobluğunu, yəni su mühitinin strukturunu dəyişdirir, bu isə öz növbəsində zülalların həmin dəyişmiş mühitdə həllolma qabiliyyətinə öz təsirini göstərir. Belə ki, İverus və Luranq [140] göstərmişlər ki, fibrinoqen eyni bir məhlulda 3%-li polietilenqlinolin ($M_w=6000$) və 6%-li dekstranın ($M_w=71000$) təsiri ilə çökmür. β -lipoproteinin çökməsi üçün məhlulda 4% polietilenqlikol, 12% dekstranın olması kifayətdir. α -makroqlobulin məhlulda 8% PEQ olduqda çökdüyü halda 20%-ə qədər dekstran onun sulu məhlulda çökməsi üçün kifayət etmir.

Polimerlərin suyun strukturunu dəyişdirmə qabiliyyəti çoxlu sayda müxtəlif metodlarla müxtəlif müəlliflər tərəfindən təsdiq olunmuşdur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif müəlliflərin müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi metodlarla aldığı nəticələr bir çox hallarda bir-birindən fərqlənirlər.

Beləliklə, kiçikmolekullu və yüksəkmolekullu birləşmələrin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində suyun termodinamik halının və ya strukturunun dəyişməsinə aid elmi ədəbiyyatda külli miqdarda elmi tədqiqat işlərinin nəticələrinin təhlili aşağıdakı nəticələrə gətirib çıxarır.

Hidrofob effekt (hidrofob qarşılıqlı təsirlər) suyun strukturunun və molekullararası hidrogen rabitələrinin spesifik xüsusiyyətləri nəticəsində meydana çıxır [1,5,10,20,21]. Ona

görə svuyun strukturunun dəyişməsi əksər hallarda suda hidrofob effektinin təzahürünün intensivliyinin dəyişməsinə səbəb olur. Tədqiqat metodlarından və obyektlərindən asılı olaraq hidrofob effektinin intensivliyinin dəyişməsi özünü maddələrin modifikasiya olunmuş su mühitində həll olma qabiliyyətinin dəyişməsində, makromolekulların konfigurasiya və konformasiyalarının dəyişməsində, maddələrin su mühitinə olan hərisliyinin dəyişməsində və s. biruzə verir. Bütün bu dəyişmələr bioloji sistemlərin komponentlərinin funksional halının dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Beləliklə, su mühitinin strukturunu dəyişdirə bilən hər bir maddəyə bioloji funksiyaların nizamlayıcısı (requlyatoru) kimi baxmaq olar.

Hal-hazırda suyun birqiymətli fiziki modeli olmadığından suyu tədqiq etmək üçün tətbiq olunan fiziki və fiziki-kimyəvi metodlar sulu məhlulların və təmiz suyun xarakteristikalarının müqayisəli təhlilinə əsaslanırlar. Məlumdur ki, suyun bioloji sistemlərdəki xarakteristikaları təmiz suyun xarakteristikalarından fərqlənirlər [1, 3]. Bu fərq bioloji sistemin təbiətindən, fizioloji halından və kimyəvi tərkibindən (xüsusilə makromolekulyar tərkibindən) asılıdır [3]. Ona görə bioloji sistemlərdə suyun ən adekvat modeli kimi suyun geniş müxtəlif termodinamik hallara (strukturlara) malik olduğunu hesab edən kontinual modelini qəbul etmək olar.

Elmi ədəbiyyatda suyun çoxkomponentli sistemlərdə (bioloji sistemlər belə sistemlərdən hesab edilə bilər) termodinamik halının tədqiq etmək üçün tətbiq olunan bir çox müxtəlif metodlar mövcuddur. Bu metodlardan biri su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin təhlili metodudur. Bu metod, kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqlarını təyin etmək üçün geniş tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq perspektivli hesab oluna bilər. Məlumdur ki, kimyəvi maddələrin su mühitinə olan hərisliyini xarakterizə edən nisbi hidrofobluqları onların bioloji aktivliyini müəyyən edən ən vacib parametrlərdən biridir. Bu təcrübi faktı izah etmək üçün elmi ədəbiyyatda belə bir təsəvvür qəbul olunmuşdur ki, canlı sistemə çoxkomponentli çoxfazlı sistem kimi baxmaq olar və bu sistemlərdə maddələrin paylanması onların fazalara olan hərisliyi ilə əlaqədardır. Məhz bu təsəvvürlər, bu maddələrin canlı orqanizmlərin toxumaları və orqanlarında paylanmalarının onların nisbi hidrofobluqları ilə müəyyən olunması haqqındakı nəzəriyyənin əsasını təşkil edir [74,75].

Kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluğu bu maddələrin molekullarının təbiəti, quruluşu və konformasiyası ilə yanaşı onları əhatə edən su mühitinin tərkibindən də asılıdır. Su mühitinin tərkibinin təbii və sintetik birləşmələrin nisbi hidrofobluğuna təsiri müxtəlif bioloji proseslərin requlyasiyasında vacib rol oynayır [45, 46, 53]. Su mühitinin kimyəvi tərkibinin maddələrin nisbi hidrofobluqlarına təsiri sistemin komponentlərinin məhluldakı suyun strukturunu modifikasiya etmələri ilə əlaqədardır. Bu təsəvvürlər çox sayda təcrübi elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri ilə təsdiq olunur. Hesab etmək olar ki, su-üzvi həlledici və polimerin sulu məhlulu – üzvi həlledici ikifazlı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiymətlərinin təhlili polimer birləşmələrinin məhlullarda suyun termodinamik halın tədqiq etmək üçün çox perspektivlidir.

Digər tərəfdən aydındır ki, kimyəvi birləşmələrin sulu məhlullarında suyun strukturunun dəyişməsi məhlulun komponentlərinin su mühiti ilə qarşılıqlı təsirin nəticəsində baş verir. Məlumdur ki, maddə ilə su mühitinin qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisi həmin maddənin nisbi hidrofobluğu ilə müəyyən olunur. Ona görə maddələrin nisbi hidrofobluqlarını kəmiyyətcə qiymətləndirmək üçün su-polimer ikifazlı sistemdə paylanma metodundan istifadə etmək daha əlverişlidir. Su-polimer ikifazlı sistemindən üstünlüyü ondan ibarətdir ki, əvvəla bu sistemlər canlı orqanizmdə mövcud şəraiti modelləşdirir (məsələn, qan - toxuma mayesi, hüceyrədaxili və hüceyrəxarici su mühitləri və s.), digər tərəfdən bioloji molekulları denaturasiyaya məruz qoyan üzvi birləşmədən istifadə etmək lüzumu qalmır.

Mövzu № 12. Polimer-qeyri-elektrolit ikifazlı sistemlər. Belə sistemlərdə paylanmanın xüsusiyyətləri. Hidrofobluq. Hidrofob effekt. Hidrofob qarşılıqlı təsirlər.

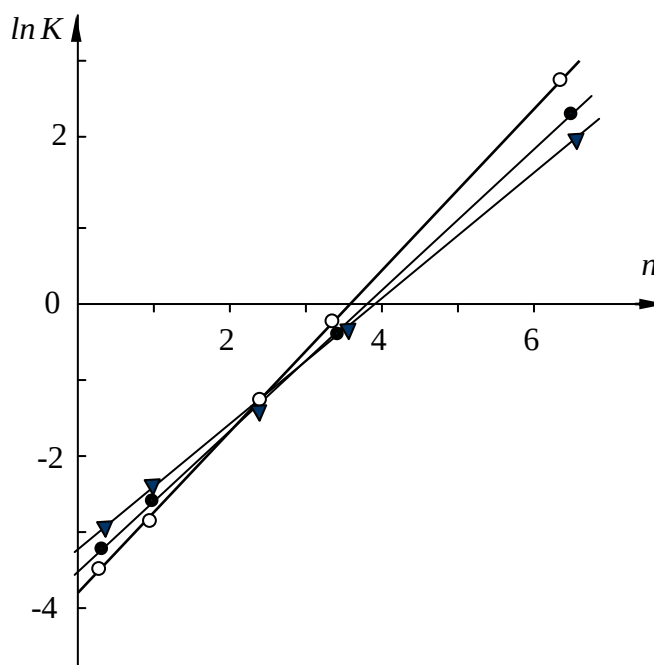
V.2. Polisaxaridlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları

Biosistemlərdə polisaxaridlər geniş yayılmışlar və bir sıra vacib funksiyalar yerinə yetirirlər. Polisaxaridlər canlı orqanizmdə həm fiziki, həm də qida funksiyalarını yerinə yetirirlər. Onlar biosistemlərdə struktur elementləri, oynaqlarda sürtünməni azaldan «yağlayıcı» element, kompleksmələgətirən sorbent və s. rollarını oynayır. Polisaxaridlərin bütün bu funksiyaları onların sulu məhlullarının xassələri ilə əlaqədardır [144].

Polisaxaridlər qlikokaliksin – bir sıra heyvanların membranlarının xarici səthinin örtüyünün əsas elementlərindən biridir. Qlikokaliks immunokimyəvi, hüceyrələrin bir-birini tanıması və hüceyrələrin adgeziya proseslərində vacib rol oynayır [145]. Polisaxaridlərin və onların karbohidrat təbiətli qarışıqlarının (lipopolisaxaridlər, mukopolisaxaridlər və s.) geniş bioloji funksiyalar yerinə yetirmələri və təbiətdə – bitkilərdə, mikroorqanizmlərdə və heyvanların toxumalarında geniş yayılması onların məhlullarının tədqiq olunmasına marağı xeyli artırır.

F. Franks [146] karbohidrat təbiətli birləşmələrin suyun xassələrinə təsirini tədqiq edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, polisaxaridlərin su məhlullarının gələcəkə gətirmə prosesləri, maye kristalların əmələ gəlməsi prosesləri və s. bu biopolimerlərin su molekulları ilə qarşılıqlı təsirləri ilə əlaqədardır. Bu birləşmələrin [146]-ya görə xarakterik xüsusiyyətləri onların hidroksil qruplarının hidrogen rabitələri əmələ gətirmələri ilə əlaqədardır. Polisaxaridlərin tipik nümayəndələri olan aqarozanın, arabinoqalaktanın, ksilanın, β - 1,4 qlükomannanların müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarının sulu məhlullarının nisbi hidrofobluqları [147] və [148]-də geniş tədqiq edilmişdir.

V.7 şəklində marker maddələrin aqarozanın fizioloji məhlulu - H-oktanol ikifazlı sistemdə paylanma əmsalının alifatik yan zəncirin uzunluğundan (n) asılılığı göstərilmişdir. Şəkiləki $\ln K - n$ asılılıqları aqarozanın müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarına aiddirlər. Alınan nəticələrdən E parametrinin və Δg^{CH_2} kəmiyyətinin qiymətləri (V.3 - V.5) tənlilikləri vasitəsilə hesablanmışdır. Tədqiq olunan məhlulların nisbi hidrofobluqlarının aqarozanın molekulyar kütləsindən və konsentrasiyasından asılılıqları (Δg^{CH_2}) V.8 şəklində göstərilmişdir. Aqarozanın duzsuz su məhlullarında suyun protonlarının nüvə maqnit rezonansı metodu ilə ölçülmüş spin-spin relaksasiya müddətlərinin (T_2) müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarının konsentrasiyasından asılılığı V.9 şəklində göstərilmişdir. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki,



Şəkil V.7. H-oktanol – buferdə 0,06 %-li aqaroza məhlulu sistemlərində $\ln K - n$ asılılığı:

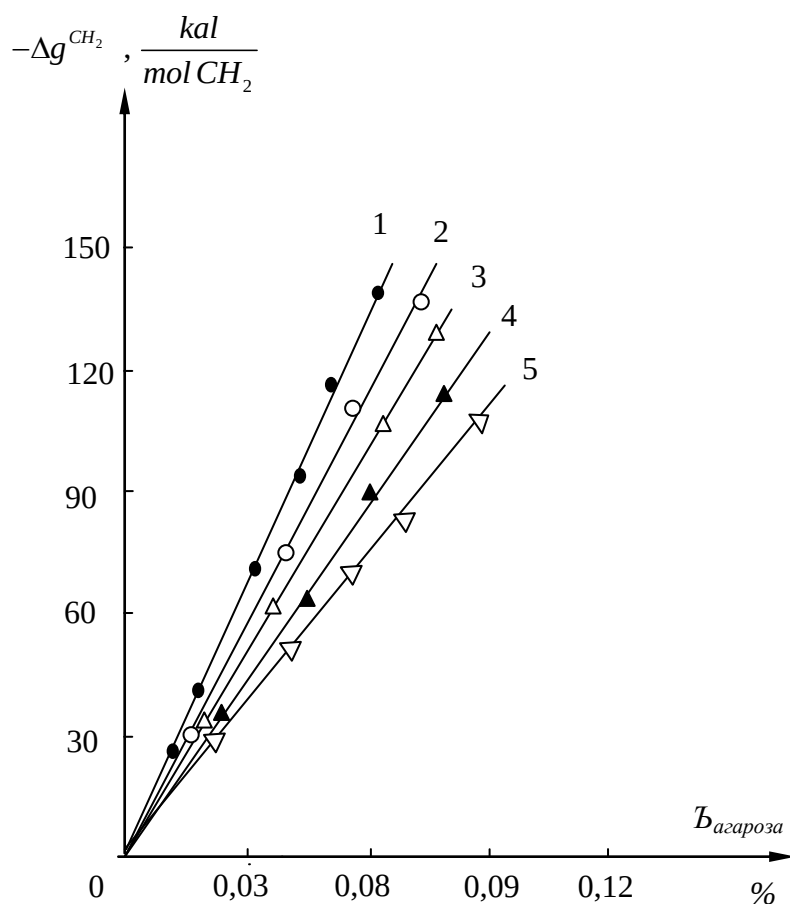
11 – $M_w = 19 \cdot 10^3$, 2 – $M_w = 40 \cdot 10^3$ в.я

3 – $M_w = 56,2 \cdot 10^3$.

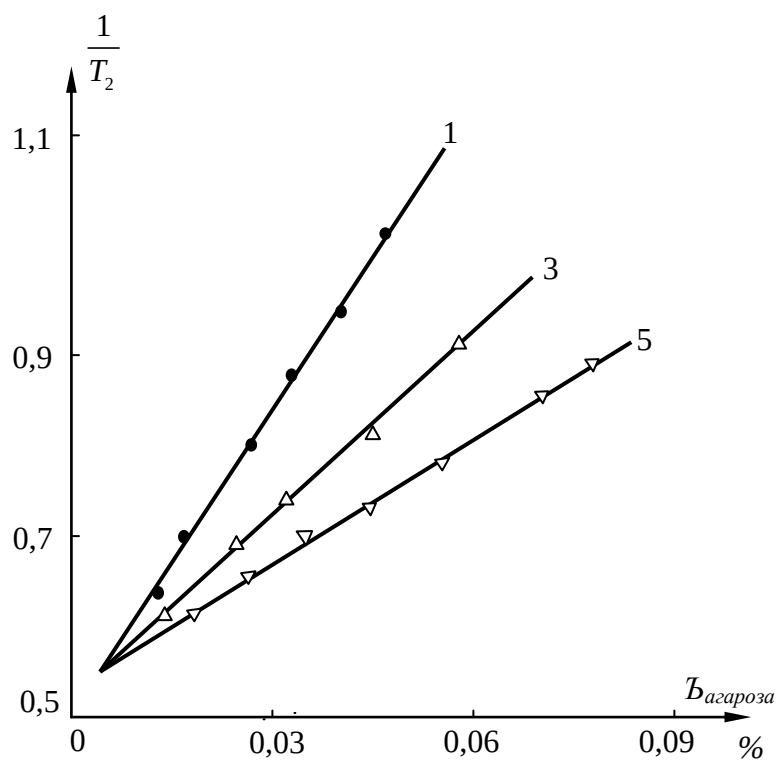
aqarozanın duzlu suda məhlullarının hamısının nisbi hidrofobluqları $\Delta g^{CH_2} = \beta_h \cdot C_M$ tənliyi ilə, spin-spin relaksasiya müddətinin (T_2) tərs qiyməti $\left(\frac{1}{T_2}\right)$, yəni relaksasiya sürəti isə

$$\frac{1}{T_2} = const + \beta_T \cdot C_M \quad (V.13)$$

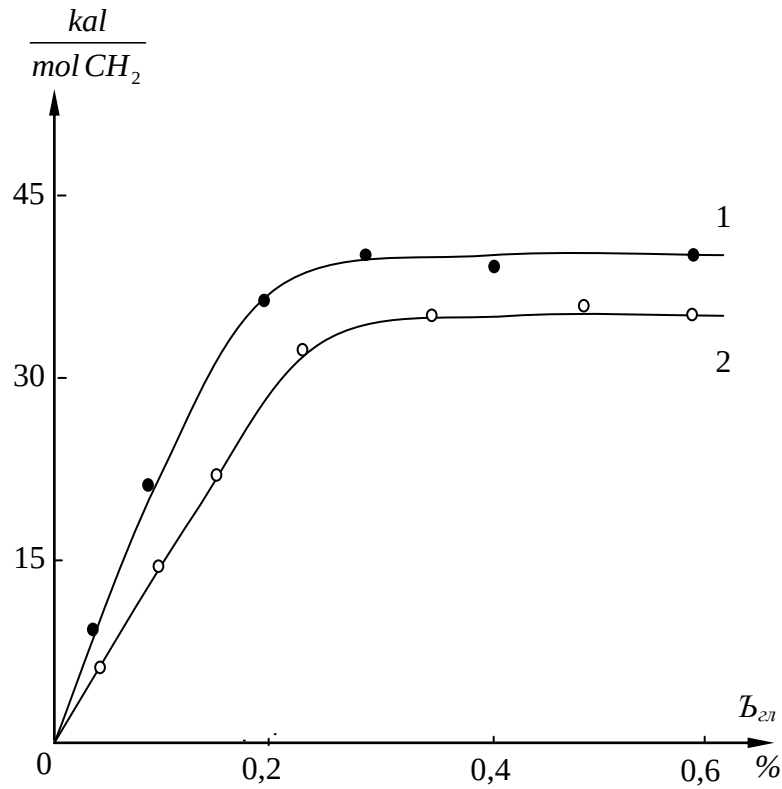
tənlikləri ilə təsvir olunurlar. Aqarozanın fizioloji məhlullun nisbi hidrofobluğuna təsirinin molyar effektivlik əmsalının (β_h) və duz olmayan suyun protonlarının spin-spin relaksasiya sürətinə təsirinin molyar effektivlik əmsalının (β_T) aqarozanın müxtəlif fraksiyaları qiymətləri V.2 cədvəlində verilmişdir.



Шякил В.8. Агарозанын физиоложи мящлулларынын полимерин молекул чякисиндян вя концентрасийасындан асылылыгы: $M_w = 56,2 \cdot 10^3$ (1); $49,3 \cdot 10^3$ (2); $40 \cdot 10^3$ (3); $32,1 \cdot 10^3$ (4); $19,0 \cdot 10^3$ (5)



Şəkil V.9. Aqarozanın suda məhlulunda su protonlarının relaksasiya sürətinin $\left(\frac{1}{T_2}\right)$ polimerin konsentrasiyasın-dan və molekulyar kütləsindən (1 - $M_w = 56 \cdot 10^3$; 3 - $M_w = 40 \cdot 10^3$; 5 - $M_w = 19,0 \cdot 10^3$) asılılığı.



Şəkil V.10. Müxtəlif mənbələrdən alınmış
β - 1,4 – qlükomannanların nisbi
hidrofobluq-larının konsentrasiyadan
asılılığı:
1. E – hissarikus; 2 – tuber-salep.

Cədvəl V.2

$\bar{M}_w$	$\beta_h \frac{\text{kal} \cdot l}{\text{molCH}_2 \cdot \text{mol}}$	$\beta_T \frac{1}{\text{san} \cdot \text{mol}}$
$56 \cdot 2 \cdot 10^3$	$1,256 \cdot 10^7$	$8 \cdot 379 \cdot 10^4$
$49 \cdot 2 \cdot 10^3$	$1,025 \cdot 10^7$	
$40,0 \cdot 10^3$	$7,324 \cdot 10^6$	$2,451 \cdot 10^4$
$32,1 \cdot 10^3$	$5,514 \cdot 10^6$	
$19,0 \cdot 10^3$	$2,626 \cdot 10^6$	$8 \cdot 100 \cdot 10^3$

Tədqiq olunan məhlullar üçün β_h əmsalının və Δg^{CH_2} kəmiyyətinin qiymətlərinin molyar kütlədən asılılıqları uyğun olaraq aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunurlar.

$$\beta_h = -1,89 M_w^{1,435} \quad (\text{V.14})$$

$$\Delta g^{CH_2} = -1,89 M_w^{1,435} \cdot C_M \quad (\text{V.15})$$

Əgər polisaxaridin molekulyar kütləsini polimerləşmə dərəcəsi (p) ilə əvəz etsək (V.15) tənliyini

$$\Delta g^{CH_2} = -7,01 \cdot 10^3 \cdot p^{1,435} \cdot C_M \quad (\text{V.16})$$

kimi yazı bilərik.

Müxtəlif mənbələrdən alınmış β - 1,4 qlükoman-nanların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının |147|-də geniş tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticələr təhlil olunmuş və Δg^{CH_2} kəmiyyətinin polisaxaridlərin konsentrasiyalarından asılılığı V.10 şəklində göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi polisaxaridin fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğu (Δg^{CH_2}) polimerin konsentrasiyası artdıqca artır və konsentrasiyanın C_{kr} qiymətində özünün tədqiq olunan polimeri xarakterizə edən ən böyük (limit) qiymətini $\delta(\Delta g^{CH_2})$ alır. Konsentrasiyanın sonrakı artımında Δg^{CH_2} sabit qalır. Δg^{CH_2} - C asılılığının başlanğıc (düzxətli) hissəsini xarakterizə edən β_h əmsalı, Δg^{CH_2} parametri və tədqiq olunan qlükomannanların digər xarakteristikaları (V.3) cədvəlində verilmişdir.

V.3 cədvəlindəki kəmiyyətlərin təhili göstərir ki, qlükomannanların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerin molekulyar kütləsindən konsentrasiyadan asılılıq qrafiklərindəki düzxətli və doymuş hissələrini xarakterizə edən β_h və $\delta(\Delta g^{CH_2})$ parametrləri polimerin molekulyar kütləsindən asılıdır və bu asılılıqlar uyğun olaraq

$$\beta_h = -3,94 \cdot 10^4 \cdot M_w^{3,652} \quad (V.17)$$

$$r^2 = 0,998$$

və

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -0,0443 \cdot M_w^{0,536} \quad (V.18)$$

$$r^2 = 0,999$$

tənlikləri ilə təsvir olunurlar. Kritik konsentrasiyaların (C_{kr}) V.3 cədvəlindəki qiymətlərinin təhlili göstərir ki, C_k tədqiq olunan polisaxaridin karbohidrat tərkibindən asılıdır və polimer makromolekulunun qlükoza və mannoza qalıqlarının miqdarından asılılıqları aşağıdakı tənliklərlə əlaqədardırlar.

$$C_{kr} = 69,6 \cdot P_{ql.}^{-2,495} \quad (V.19)$$

$$C_{kr} = 2,68 \cdot 10^5 P_{man.}^{-3,431} \quad (V.20)$$

Cədvəl V.3

N	Molyar kütlə M _w	[η] xarak- teristik özlülük	Asetil qrupla- rının miqdar 1	Qlükoza və man- noza qa- lıqlarının nisbəti ql : man	Qlüko- zanın miqdarı %	β_h $\frac{\text{кал} \cdot \text{л}}{\text{мол} \text{ВЩ}_2}$	$\delta(\Delta g^{CH_2})$ $\frac{\text{кал}}{\text{мол} CH_2}$	C_{kp} $\frac{\text{mol}}{l}$
I	60·10 ³	2,33	2,7	1:3,2	23,8	-	-	-
II	158·10 ³	3,90	2,6	1:2,6	27,8	3,75·10 ⁵	27	7,215·10 ⁻⁵
III	300·10 ³	8,00	2,0	1:2,4	29,4	4,8·10 ⁵	38	9,0·10 ⁻⁶
IV	360·10 ³	8,30	1,8	1:1,5	39,5	7,2·10 ⁵	42	5,83·10 ⁻⁶

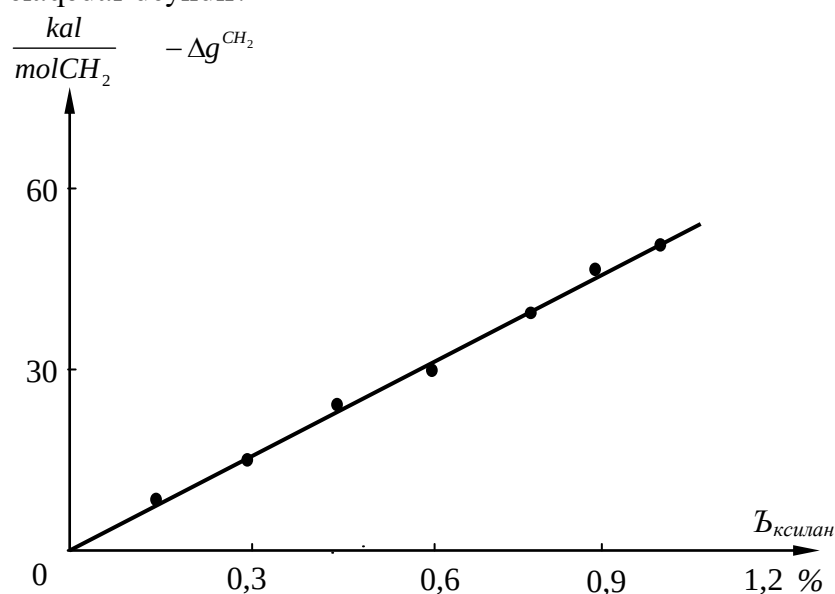
Burada $P_{ql.}$ və $P_{man.}$ Uyğun olaraq verilmiş qlükomannanın makromolekulunda qlükoza və mannoza qalıqlarının saylarıdır.

Polisaxaridin kritik konsentrasiyası ilə onun karbohidrat tərkibi arasındakı müşahidə olunan asılılıqlar ((V.19), (V.20)) karbohidratların suyun strukturunu modifikasiya etmə qabiliyyəti haqqında [146]-dəki nəzəri mülahizələrlə üst-üstə düşür. Qlükoza və mannozanın [215]-də təyin olunmuş hidratasiya ədədləri (1 mol şəkərə düşən suyun mollarının sayı) təcrübi xəta çərçivəsində bir-biri ilə üst-üstə düşmüşlər ($3,7 \pm 0,6$ qlükoza üçün, $3,5 \pm 0,7$ mannoza üçün). Lakin [149]-də alınmış nəticələrə görə qlükozanın nisbi hidrofobluğu (onun suya hərisliyi) mannozanın nisbi hidrofobluğundan böyükdür. Bu onu göstərir ki, şəkərin su ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyi onun karbohidrat təbiətindən asılıdır. Alınan nəticələr və mülahizələr Ueberreyterin [38] qlükozanın və mannozanın suyun struktur temperaturuna təsirinin tədqiq etdikdə alınmış nəticələrlə təsdiq edilmişdir: bu şəkərlərin hidratasiya ədədlərinin təqribən eyni olmasına baxmayaraq suyun strukturunu müxtəlif cür dəyişdirirlər. Beləliklə, tədqiqatlar göstərir ki, polisaxaridin su mühitinin strukturunu dəyişmə qabiliyyətini xarakterizə edən onun su mühitindəki məhlulunun nisbi hidrofobluğunun (Δg^{CH^2}) limit qiyməti ($\delta(\Delta g^{CH^2})$) polisaxaridin karbohidrat tərkibi ilə əlaqədardır. Doğrudan da V.3 cədvəlinin təhlili göstərir ki, bu əlaqə var və

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -2,459 P_{ql.}^{0,433} \quad (V.21)$$

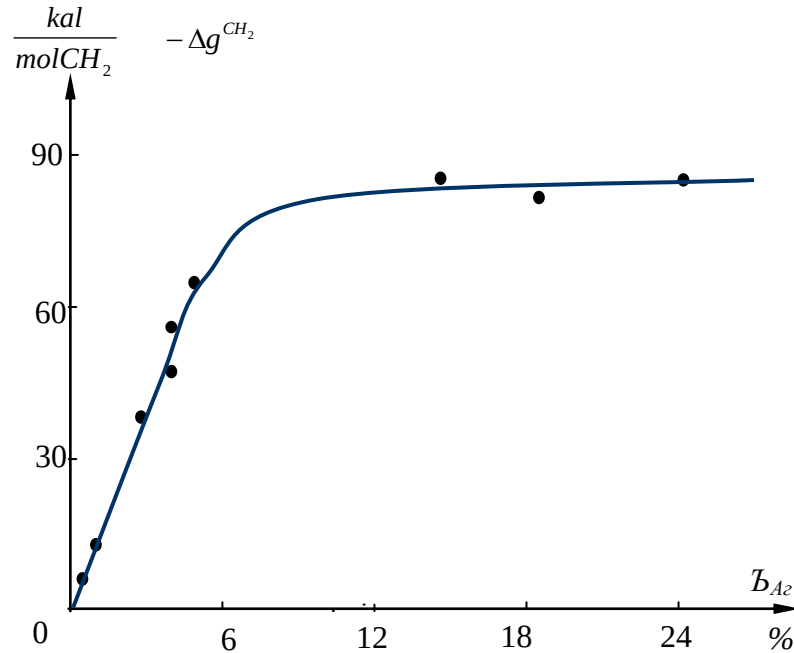
münasibətilə təsvir olunur.

Beləliklə, bitki təbiətli β - 1,4 qlükomannaların tədqiqi göstərir ki, polisaxaridin su mühitinin strukturunu dəyişdirmə qabiliyyəti onun ilk növbədə karbohidrat təbiətindən və molekul çəkisindən asılıdır. Bu nəticə digər polisaxaridlərin su mühitinə təsirini tədqiq etdikdə təsdiq olunur. Müxtəlif molekul kütləli ($M_w \sim 2 \cdot 10^3 - 500 \cdot 10^3$) dekstranların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları polimerin konsentrasiyasının 30-40% qiymətlərinə qədər demək olar ki, dəyişmir, yəni fizioloji məhlulun nisbi hidrofobluğuna bərabər olur. Alınan bu nəticə Ueberreyterin [38] aldığı nəticələri ilə ziddiyyət təşkil edir. Ueberreyterə görə dekstranın hətta kiçik konsentrasiyalarında belə su mühitinin strukturunu dəyişdirir. Bu ziddiyyət ya dekstranın istifadə olunan duzların mühitində suyun strukturuna təsiri nədənsə zəifləməsi ilə əlaqədardır, ya da daha ehtimallı izah ondan ibarət ola bilər ki, məhlulun nisbi hidrofobluğu onun hidrodinamik xassələrinin dəyişməsinə xarakterizə edən struktur temperaturu ilə bir başa əlaqədar deyildir.



Şəkil V.11. Ksilanın fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun polimerin konsentrasiyasından asılılığı

Polisaxaridlərin digər iki nümayəndələrinin ksilanın və arabinoqalaktanın fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerlərin konsentrasiyasından asılılıqları V.11 və V.12 şəkillərində göstərilmişdir.



Şəkil V.12. Arabinoqalaktanın fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun polimerin konsentrasiyasından asılılığı

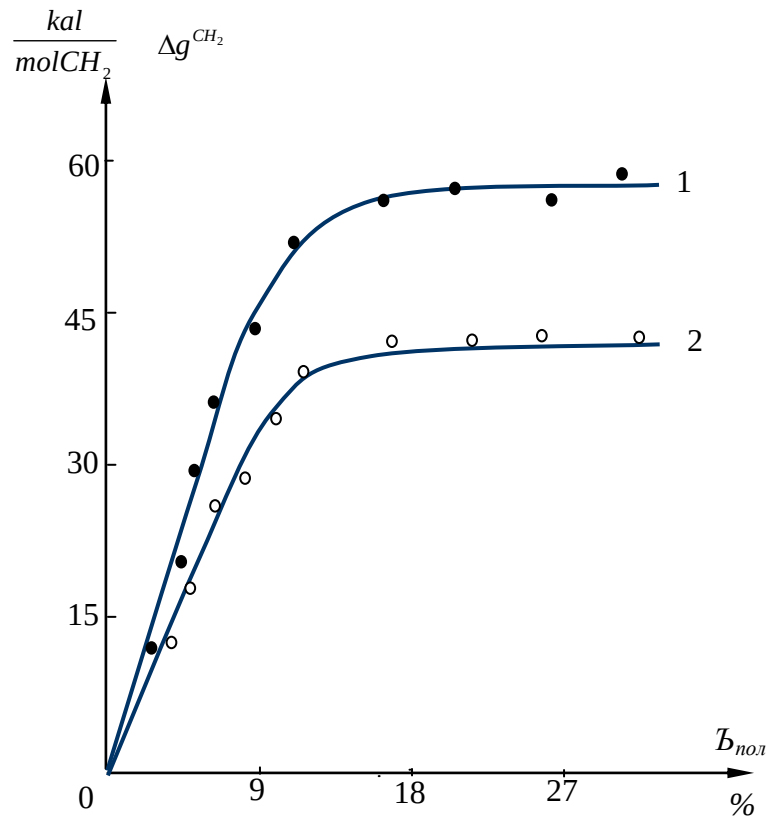
V.11 şəklindən göründüyü kimi ksilanın fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğu özünün limit qiymətinə çatmır. Bunun səbəbi çox ehtimal ki, verilmiş su-duz mühitində ksilanın həll olma qabiliyyətinin məhdudluğudur. Ksilanın ($M_w = 25 \cdot 10^3$) fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun konsentrasiyadan asılılığı $\Delta g^{CH_2} = \beta_h \cdot C_M$ tənliyi ilə təsvir olunur ($\beta = -1,08 \cdot 10^5 \text{ kal/mol } CH_2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Arabinoqalaktanın ($M_w = 40 \cdot 10^3$) fizioloji məhlulu-nun nisbi hidrofobluğunun konsentrasiyadan asılılığının (şəkil V.12) başlanğıc hissəsi analoji olaraq bucaq əmsalı $\beta_h = -5,47 \cdot 10^4 \text{ kal/mol } CH_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ olan xətti asılılıqla təsvir olunur. Nisbi hidrofobluğun limit qiyməti

$$\delta\delta(\Delta g^{CH_2}) = -86 \pm 5 \text{ kal/mol } CH_2, \text{ polimerin kritik konsentra-siyası isə } C_{kr} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

qiymətini alır. Alınan nəticələr polisaxaridlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının ilk növbədə onların karbohidrat tərkibləri ilə müəyyən olunması haqqında yuxarıda irəli sürülmüş təsəvvürləri təsdiq edir. Bunları yoxlamaq üçün iondaşıyan bəzi polisaxaridlərin – natrium alqinatın, dekstran sulfatın və qeparinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları tədqiq edilmişdir [148]. Alınan nəticələr göstərilmişdir ki, dekstran-sulfat və qeparin digər polisaxaridlərdən fərqli olaraq fizioloji məhlulu hidrofillaşdırır, iki fazalı sistemdə metilen qrupunun fizioloji məhluldan oktanola hipotetik keçid sərbəst enerjisi onların (qeparinin və dekstran-sulfatın) fizioloji məhlullarından oktanola keçid sərbəst enerjisindən böyük olur

($\Delta g^{CH_2} > 0$). Natrium alqinatın ikifazlı su sisteminin su mühitinə daxil edilməsi marker maddələrinin paylanmasına təsir etmir. Qeparinin və dekstran-sulfatın fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerlərin konsentrasiyasından asılılıqları şəkil V.13-də göstərilmişdir.



Şəkil V.13. Qeparinin (1) və dekstran-sulfatın (2) məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerin konsentrasiyasından asılılığı.

Hər iki polimer üçün alınmış $\Delta g^{CH_2} - C$ asılılıqları başlangıç xətti və «doymuş» hissələrlə xarakterizə olunurlar. Qeparinin fizioloji məhlulu hidrofillaşdırıcı təsiri özünü daha güclü göstərir. Bunu qeparin üçün $\Delta g^{CH_2} - C$ asılılığının xətti hissəsinin bucaq əmsalının (β) və nisbi hidrofobluğun limit qiymətinin $\delta(\Delta g^{CH_2})$ dekstran-sulfat üçün alınmış qiymətlərindən böyük olmaları göstərir $(\beta_{qep.} > \beta_{d-s}, \delta(\Delta g^{CH_2})_{qep} > \delta(\Delta g^{CH_2})_{d-s})$. Bu kəmiyyətlər qeparinin fizioloji məhlulu üçün $\beta_{qep} = 9,36 \cdot 10^3 \text{ kal} / \text{mol } CH_2 \cdot \text{mol}$ və $\delta(\Delta g^{CH_2})_{qep} = (59 \pm 4) \text{ kal} / \text{mol } CH_2$, dekstran-sulfatın fizioloji məhlulu üçün isə $\beta_{d-s} = 1,125 \cdot 10^3 \text{ kal} / \text{mol } CH_2 \cdot \text{mol}$ və $\delta(\Delta g^{CH_2})_{d-s} = (43 \pm 4) \text{ kal} / \text{mol } CH_2$ qiymətlərini alırlar.

Alınan nəticələr göstərir ki, karbohidrat təbiətindən və tərkibindən asılı olaraq polisaxaridlər fizioloji məhlullara həm hidrofoblaşdırıcı, həm də hidrofillaşdırıcı təsirlər göstərə bilirlər. Fərz etmək olar ki, digər biopolimerdə analogi təsir göstərməlidirlər. Bioloji polimerlərin suyun termodinamik halına və ya strukturuna göstərdiyi bu cür əks işarəli

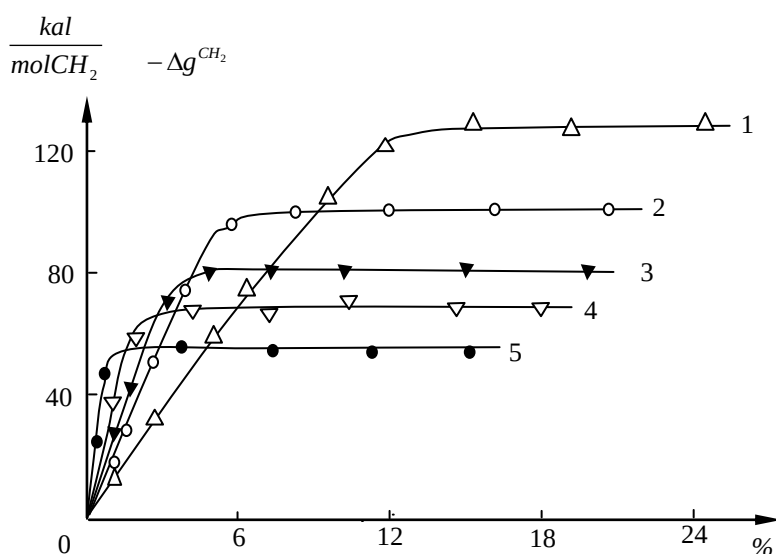
təsirlərin bir-birini kompensə etməsi bioloji sistemlərdə suyun halının (strukturunun) çox incə requlya olunmasında (nizamlanmasında) kömək ola bilər. Hesab etmək olar ki, bu effektlər təbii və sintetik polimerlərin – qemokorrektorların tibbi-bioloji təsiri mexanizminin əsasını təşkil edir.

V.3. Qemokorrektor polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluğu

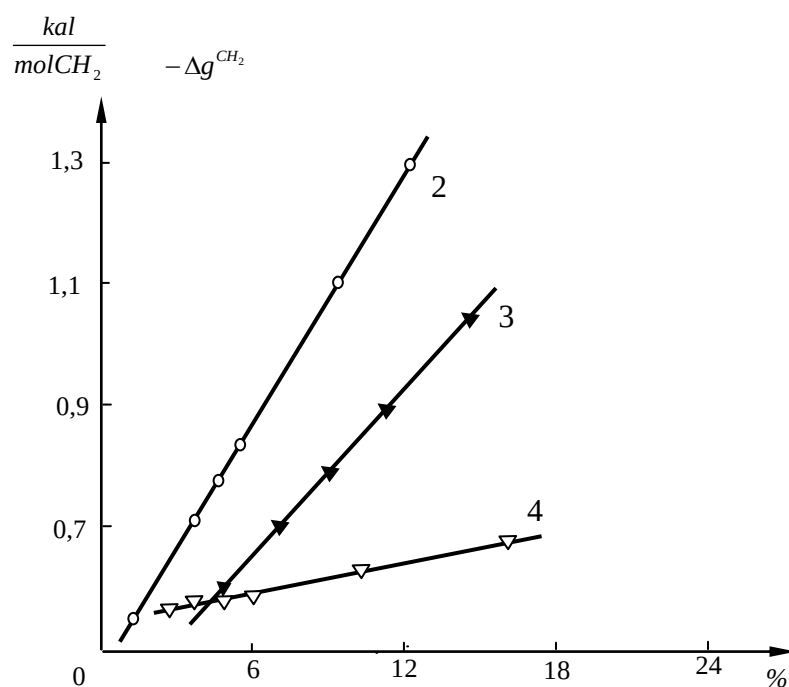
Məlumdur ki, qanəvəzədicilər təbabətdə qan itirmə hallarında və müxtəlif etiologiyalı şoklarda geniş istifadə olunurlar. Hal-hazırda qanun gemodinamik, nəql, reoloji və dezintoksikasiya funksiyalarını yerinə yetirən polifunksional qanəvəzədiciləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Dekstran-poliqlükün və reopoliqlükün əsasında alınan plazmaəvəzədiciləri təbabətdə geniş istifadə olunurlar. Onlar əsasən qanın gemodinamik və reoloji funksiyalarını yerinə yetirirlər. Orqanizmin intoksikasiyası (zəhərlənməsi) ilə müşayiət olunan qan itkiləri və şok hallarında, eləcə də infeksiya zəhərlənmələrdə polivinilpirrolidon əsasında yaradılan qemokorrektorlar – qemodez və neogemodez və polivinilsəpəndə əsasında alınan polidez müvəffəqiyyətlə istifadə olunur. Qanəvəzədicilərin dezintoksikasiya effekti onların toksinləri orqanizmdən (qandan və toxumalardan) çıxartma qabiliyyətləri ilə xarakterizə olunur (qiymətləndirilir).

Lakin qanəvəzədicilərin təsir mexanizmini başa düşmək müəyyən çətinliklərlə əlaqədardır və hərtərəfli tədqiqat işləri aparmaq zəruriyyəti yaradır. Qanəvəzədicilərin dezintoksikant kimi potensial imkanlarını proqnozlaşdırmaq və qiymətləndirmək üçün biofiziki kriteriyalar praktiki olaraq yox vəziyyətində olmuşdur.

Bu məqsədlə, işlənib hazırlanmış metodla ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemində maddələrin paylanması metodu ilə polivinilpirrolidonun və onun bəzi törəmələrinin, müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş polivinil spirtinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları öyrənilmişdir.



Şəkil V.14. PVPD-nin müxtəlif fraksiyalarının (1 - $M_w = 5 \cdot 10^3$; 2 - $M_w = 12 \cdot 10^3$; 3 - $M_w = 17 \cdot 10^3$; 4 - $M_w = 50 \cdot 10^3$; 5 - $M_w = 180 \cdot 10^3$) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılığı.



Şəkil V.15. Polivinilpirrolidonun müxtəlif fraksiyalarının (2,3,4) sulu məhlullarında su protonlarının relaksasiya sürətinin polimerin konsentrasiyasından asılılığı.

V.14-cü və V.15-ci şəkillərdə polivinilpirrolidonun müxtəlif fraksiyalarının fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının və polivinilpirrolidonun sulu məhlulu – oktanol ikifazlı sistemin su mühitində suyun protonlarının spin-spin relaksasiya sürətinin ($1/T_2$) polimerin konsentrasiyasından asılılıqları göstərilmişdir. Bu asılılıqlar qlökomannanların, arabinoqalaktanın, qeparinin, dekstran-sulfatın fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılıqları ilə analogidir, yəni iki hissədən – başlangıç xətti hissədən və məhlulun nisbi hidrofobluğunun limit qiymətini xarakterizə edən «doyma» hissəsindən ibarətdir. $\Delta g^{CH_2} - C$ asılılığını xarakterizə edən β və $\delta(\Delta g^{CH_2})$ parametrlərinin qiymətləri V.4 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl V.4

$\overline{M}_w$	β (kal/mol CH ₂ ·mol) ⁻¹	$-\delta(\Delta g^{CH_2})$ (kal/molCH ₂)	C_k (kal/molCH ₂)	β_T (l/mol·san)
$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 17 \cdot 10^3$	139	$2,76 \cdot 10^{-2}$	-
$12 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^4$	103	$5,72 \cdot 10^{-3}$	80,8
$17 \cdot 10^3$	$2,95 \cdot 10^4$	82	$2,77 \cdot 10^{-3}$	71,4
$50 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^5$	75	$5,69 \cdot 10^{-4}$	41,5
$180 \cdot 10^3$	$8 \cdot 33 \cdot 10^5$	58	$7,16 \cdot 10^{-5}$	

Cədvəldə verilmiş nəticələr göstərir ki, polivinilpirrolidonun suda və duzlu suda məhlullarının təyin olunmuş xarakteristikaları polimerin molekulyar kütləsindən asılıdır və bu asılılıq

$$\beta_h = -0,0298 \cdot M_w^{1,416} \quad (V.22)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. $\delta(\Delta g^{CH_2})$ parametrinin isə polimerin molekulyar kütləsindən asılılığı

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -892,5 \cdot M_w^{-0,230} \quad (V.23)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Analoji olaraq polimerin molekulyar kütləsi duzsuz su məhlulunda suyun protonlarının spin-spin relaksasiya sürətinə də təsir edir.

$$\beta_T = 7,35 \cdot M_w^{-0,475} \quad (V.24)$$

Alınan nəticələr göstərir ki, polimerin kritik konsentrasiyası onun molekulyar kütləsi ilə

$$C_{kr} = 2,92 \cdot 10^{-4} M_w^{-1,642} \quad (V.25)$$

tənliyi ilə əlaqədardır.

Polivinilpirrolidonun fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqindən alınan nəticələr iki aspektdən çox maraqlıdır. Əvvəla qeyd etmək lazımdır ki, polivinilpirrolidonun fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluğu ilə (Δg^{CH_2}) onların duzsuz sudakı məhlullarında su protonlarının spin-spin relaksasiya sürəti $(1/T_2)$ arasında heç bir korrelyasiya əlaqəsi müşahidə edilməmişdir. Tədqiq olunan məhlulların bu iki xarakteristikaları arasında korrelyasiyanın olmaması V.2 cədvəlində aqaroza məhlulları üçün alınmış nəticələri V.4 cədvəlində PVPD məhlulları üçün alınmış nəticələrlə müqayisə etdikdə daha aşkar görünür. Bu əlaqənin olmaması, yəqin ki, suyun kinetik xarakteristikaları ilə (T_2) onun termodinamik xarakteristikalarının (Δg^{CH_2}) bir-biri ilə aşkar şəkildə asılı olmadığını göstərir. Bioloji sistemlərdə suyun halını müxtəlif metodlarla tədqiq edərkən alınan nəticələrin bir-biri ilə üst-üstə düşməməsi və bəzən bir-birinə zidd olması faktı yuxarıda qeyd olunan nəticəni təsdiq edir.

Alınan nəticələrdə ikinci maraqlı aspekt polivinilpirrolidonun kiçik molekul fraksiyalarının ($M_w=5 \cdot 10^3$ və $M_w=12 \cdot 10^3$) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının nisbətən böyük qiymətlər almasıdır ($\Delta g^{CH_2} > 100 \text{ kal/mol } CH_2$). Polivinilpirrolidonun məhz bu fraksiyalarının fizioloji məhlulları təbabətdə «qemodez» və «neqemodez» adı ilə dezintonsikant və şok əleyhinə preparatlar kimi tətbiq olunurlar. Belə hesab etmək olar ki, bu məhlulların yüksək hidrofobluqları onların tibbi-bioloji təsiri ilə əlaqədardır.

Polivinilspirtin fizioloji məhlulları da təbabətdə dezintoksikant preparatlar kimi geniş istifadə olunur [150]. Bioloji polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları ilə onların tibbi-bioloji funksiyaları arasında əlaqənin nə dərəcədə mövcud olduğunu müəyyənləşdirmək üçün polivinilspirtin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları öyrənilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, Δg^{CH_2} parametri polivinilspirtin konsentrasiyasından və asetilləşdirilmə dərəcəsindən asılıdır, molekul çəkisindən isə asılı deyildir. Alınan nəticələr V.16 şəklində və V.5 cədvəlində verilmişdir [151]. Δg^{CH_2} parametrinin polimerin molekulyar kütləsindən asılı olmaması onunla əlaqədardır ki, onun molekulunun hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edə bilən hissələri bir-biri ilə daxili hidrogen rabitələri yaradırlar və bu səbəbdən həlledici ilə (su ilə) qarşılıqlı təsirdə olurlar. Polimerin molekulyar kütləsi artdıqca daxili hidrogen rabitəsində iştirak edən qrupların sayı artır, su ilə qarşılıqlı təsirdə olan qrupların sayı isə sabit qalır.

V.5 cədvəlində və V.15 şəklində göstərilən nəticələrin təhlili göstərir ki, polivinilspirtinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının limit («doymuş») qiyməti $(\delta \Delta g^{CH_2})$ polimerin asetilləşdirmə dərəcəsindən asılılığı

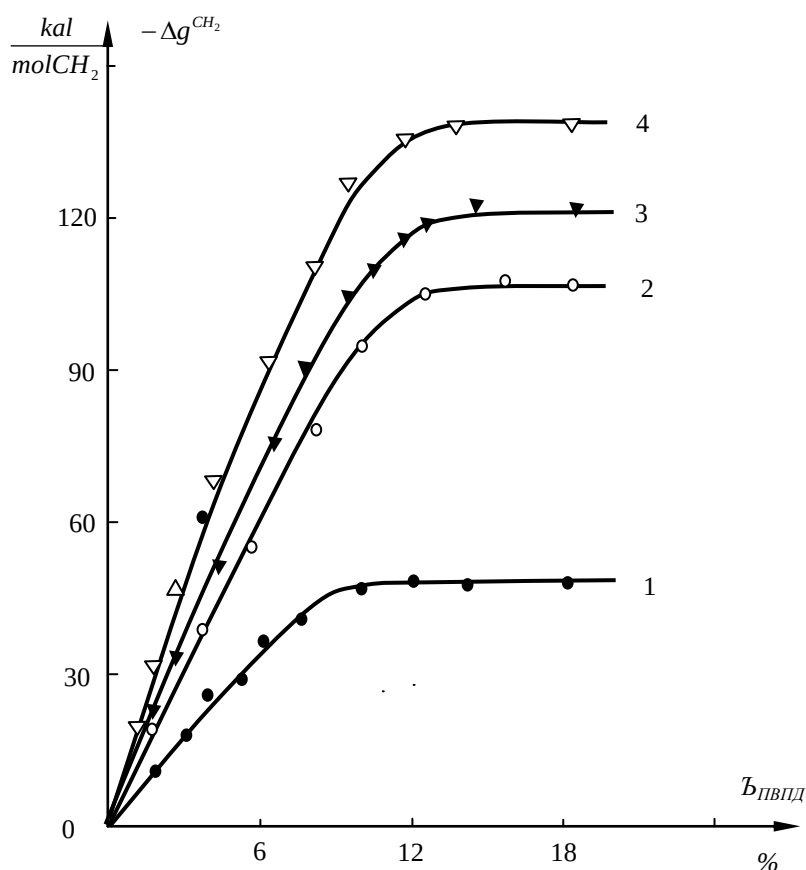
$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -46, -74 \cdot N^{0,396} \quad (V.26)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada N – polivinilspirtin asetilləşdirilmə dərəcəsidir.

Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, asetilləşdirilmə dərəcəsi 18% olan polivinilsirtin fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun limit qiyməti ($\delta\Delta g^{CH_2}$) ilə molekulyar kütləsi $M_w = 5 \cdot 10^3$ olan polivinilpirrolidonun fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun limit qiyməti ilə üst-üstə düşür. Məhz bu xarakteristikalı polimerlərin fizioloji məhlulları təbabətdə dezintoksikant kimi istifadə olunurlar [150]. Ona görə fərz etmək olar ki, fizioloji məhlulların bu xarakteristikası onların tibbi-bioloji təsirini müəyyənləşdirir.

Polimerlərin dezintoksikant kimi təsirinin tədqiqinə həsr olunmuş elmi ədəbiyyatda [150] hesab olunur ki, bu polimerlərin təsiri ilə toksinlərin orqanizmdən uzaqlaşdırılması polimer-toksin komplekslərinin yaranması ilə əlaqədardır. Ola bilsin ki, bu mexanizm həqiqətən də həyata keçir, lakin bizim aldığımız nəticələr polimerlərin dezintoksikasiyaedici təsiri üçün əlavə mexanizmin təklif etməyə imkan verir.

Əvvəllər qeyd olunduğu kimi elmi ədəbiyyatın təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, biokimyəvi transformasiyalara uğramayan istənilən maddənin orqanizmin toxumaları arasında paylanması prosesinə çoxkomponentli çoxfazlı sistemlərdə tarazlıq paylanması prosesi kimi baxmaq olar [74,75]. [152]-də qəbul olunduğu kimi belə çoxfazlı sistemlərin bioloji mayələrin (qan, limfa, hüceyrədaxili maye və hüceyrəxarici toxuma mayesi) olduğunu qəbul etsək, fazaların hamısında həlledicinin su olduğunu görürük. Baxılan bioloji mayələrdə baş verən proseslər ikifazlı və ya çoxfazlı su-polimer sistemlərində müşahidə olunan proseslərə hədsiz yaxındır [110, 113-117].



Şəkil V.16. Müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş polivinil spirtinin (1- 1%; 2 – 6%; 3 – 12%; 4 – 18%) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılığı.

Cədvəl V.5

Asetilləşdiril-mə dərəcəsi %	C, %	$-\Delta g^{CH_2}$ kal/mol CH ₂	Asetilləşdiril-mə dərəcəsi %	C, %	Δg^{CH_2} kal/mol CH ₂
1,0	2,0	10 ± 4	6,0	2,0	17 ± 5
	3,0	14 ± 3		3,0	26 ± 4
	4,0	21 ± 5		4,0	34 ± 5
	5,0	25 ± 4		5,0	43 ± 6
	6,0	32 ± 5		6,0	52 ± 5
	7,0	35 ± 5		7,0	60 ± 6
	8,0	38 ± 4		8,0	69 ± 5
	9,0	41 ± 6		9,0	77 ± 8
	10,0	43 ± 5		10,0	86 ± 8
	12,0	45 ± 6		11,0	89 ± 7
	14,0	45 ± 5		12,0	95 ± 7
	18,0	44 ± 5		13,0	99 ± 8
				14,0	102±8
12	2,0	19 ± 5	18	2,0	23 ± 6
	3,0	31 ± 6		4,0	46 ± 5
	5,0	50 ± 6		6,0	68 ± 6
	7,0	69 ± 6		8,0	91 ± 6
	9,0	91 ± 8		10,0	115±8
	12,0	114±9		12,0	132±10
	13,0	118±8		14,0	138±8
	14,0	121±9		16,0	140±8
	15,0	125±8		20,0	140±8
	18,0	124±6			

Məlumdur ki, su-polimer sistemindəki fazaların xassələrindəki fərq fazaəmələgətirən polimerlərin bu fazalardakı suya təsiri ilə müəyyən olunur [113-117]. Ona görə fərz etmək olar ki, bioloji mayelərin xassələri arasındakı fərq bu mayələrdə olan biokomponentlərin suyun strukturuna göstərdikləri təsirlərin müxtəliflikləri ilə əlaqədardır. Biz, baxılan proseslərdə maddələrin bioloji mayələr – fazalar arasında köçürülməsi mexanizmi ilə maraqlanırıq, çünki maddələrin tarazlıq paylanması üçün hansı keçid mexanizminin olması vacib deyil [74,75].

Beləliklə, təklif olunan hipotez ondan ibarətdir ki, çoxkomponentli və çoxfazlı sistem kimi qəbul olunan orqanizmdə ekzogen və endogen maddələrin paylanması Qibbsin fazalar qaydası ilə baş verir və verilmiş maddənin bu və ya digər fazadakı kimyəvi potensialı su mühitinin fazaların komponentlərinin formalaşdırdığı strukturu ilə təyin olunur. Bu halda sistemin hər hansı bir fazasına daxil edilmiş mühitin modifikatoru olan maddə daxil etdikdə bu fazada su mühitinin strukturunun dəyişməsinə və nəticə olaraq maddənin sistemin fazaları arasında yenidən paylanmasına gətirir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi dezintoksikasiyaedici təsir göstərən polimerlər su mühitinin strukturunu, o cümlədən bu mühitin nisbi hidrofobluğunu dəyişdirirlər. Ona görə belə polimerlərin qana daxil edilməsi onun su mühitinin nisbi hidrofobluğunu artırır. Bu isə öz növbəsində maddələrin qan ilə digər bioloji mayələr və toxuma mayələri arasında paylanmasının müxtəlif cür dəyişməsinə gətirib çıxarır. Xüsusi halda bu, toksinlərin

konsentrasiyasının artması ilə nəticələnə bilər. Toksinlərin dezintoksikasiyaedici polimerlə birləşərək kompleks əmələ gətirməsi prosesi orqanizmin zəhərlərdən təmizlənməsinin ikinci mərhələsi ola bilər. Polimerlərin dezintoksikasiyaedici təsirinin irəli sürülən qipotetik mexanizmi yüksəkmolekullu birləşmələrin orqanizmdə qistohematik baryerlərin keçiriciliyinin təşkili və tənzimləməsi effektinin xüsusi halı kimi götürülə bilər.

V.4. Bəzi sintetik polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları

Sintetik polimerlərin biokimyəvi eksperimental praktikada ən geniş istifadə olunanlarından biri polietilenqlikol (PEQ) və onun törəmələridir [136]. Polietilenqlikol və onun müxtəlif fraksiyaları zülalların çökdürülməsində, nuklein turşularının və polinukleotidlərin konformasiya dəyişmələrində, ikifazlı su-polimer sistemlərinin yaranmasında və s. geniş istifadə olunurlar [137,138-140]. Əksər hallarda fərz edilir ki, [32, 153-154] polietilenqlikolun bioloji effektləri onun bioloji sistemlərdə su mühitinin xassəsinə göstərdiyi təsirlə əlaqədardır.

Polietilenqlikolun müxtəlif fraksiyalarının fizioloji məhlullarının ikifazlı sistemdə paylanma metodu ilə təyin olunmuş nisbi hidrofobluqlarının polimerin konsentrasiyasından asılılıqları şəkil V.17-də göstərilmişdir. Aqarozanın məhlullarında olduğu kimi Δg^{CH_2} kəmiyyəti konsentrasiyadan xətti asılıdır və konsentrasiyanın tədqiq olunan qiymətlərində «doymuş» halına çatmır. Polietilenqlikolun fizioloji məhluluna təsirinin hesablanmış molyar effektivlik əmsalının (β) və Δg^{CH_2} -nin qiymətləri ilə birlikdə cədvəl V.6-də verilmişdir.

Cədvəl V.6

$C_{PEQ},$ %	Polimer məhlulunun nisbi hidrofobluğu - Δg^{CH_2} kal/mol						
	CH ₂						
	$M_n \rightarrow 62,07$	30	1500	3000	6000	20000	40000
10,0	32	36	33	39	32	41	35
15,0	48	54	50	58	47	62	53
20,0	64	71	66	78	63	82	70
25,0	80	90	83	97	79	103	88
30,0	30	96	106	100	117	94	123
35,0	129	143	133	156	126	165	140
40,0	145	161	150	175	142	185	158
50,0	160	178	166	195	153	206	176
$-\beta$ kal·molCH ₂	34,0	282,2	290,2	1032,7	1869,0	8135,4	14013,3

β - parametrinin polimerin molyar kütləsindən asılılığı və etilenqlikolun da bu asılılığı ödəməsi, verilmiş halda β -nın polietilenqlikolun polimerləşmə dərəcəsindən əlaqədar olduğunu söyləməyə imkan verir. Müşahidə olunan asılılıq

$$\beta = -0,875 M_n^{0,898} = 20,58 P^{0,898} \quad (V.27)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada P – polimerin polimerləşmə dərəcəsidir.

**Mövzu № 13. Fiziki-kimyəvi metodlar: Osmometriya.
Ebuloskopiya və krioskopiya.**

(Э.А.Масимов, В.В.Прудко «Растворы» стр. 313-326.)

Mövzu № 14. Hal diaqramları P-V, T-C, P-T

Mövzu № 15. Nanohissəciklərin xassələri. Nanotexnologiya və onun bioloji aspektləri

XXIV FƏSİL. Nanohissəciklərin xassələri

1-100 nm ölçülər səviyyəsində gedən proseslərdə həm ayrıca götürülmüş atom-molekul enerji səviyyələrinə, həm də cisimlərin kollektiv xassələrinə həssas olan effektlər müşahidə olunur. Belə ölçülərdə baş verən proseslərin öyrənilməsi (nanoklasterlərdə, nanosistemlərdə) nanotexnologiyanın yaranmasına gətirib çıxardı. Nanoölçülər diapazonunda cisimlərin bir çox fiziki və kimyəvi xassələri çox güclü dəyişir. Fizika, kimya və biologiya elmlərinin bir-birinə çox yaxın olduğu bu oblast artıq müstəqil elm sahəsinə – nanoelminə çevrilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, nanoölçülü obyektlərin (hissəciklərin) bizə kolloid məhlullarını öyrəndikdə rast gəlinməsinə baxmayaraq son illərdə nanoklasterlərin, nanostrukturların, o cümlədən bir sıra metalların nanoklasterlərinin, fullerenlərin, nanoboruların, üzvi və qeyri-üzvi polimerlərin əsasında sintez olunmuş nanostrukturların alınması və öyrənilməsi bu elm sahəsinə fiziki-kimyayın ən vacib və çox böyük praktiki əhəmiyyətə malik olan sahəsinə çevirmişdir.

Beləliklə, nanoobyektlərin fiziki-kimyay nanostruktur və nanostrukturların alınması, onların xassələrinin öyrənilməsi və nanomaterial şəklində tətbiq olunması (nanotexnologiya) ilə məşğul olur.

Nanoobyektlərin alınması və öyrənilməsi proseslərinə iki müxtəlif yanaşma – mikroskopik və termodinamik yanaşma mövcuddur.

Mikroskopik yanaşmada atomar və molekulyar enerji səviyyələrinə malik olan ayrı-ayrı atom və molekulardan bərk cisim yaxınlaşması tətbiq oluna bilən massiv cisimlərə keçidlərə və makroskopik obyektlərdən cismin xırdalanması nəticəsində yaranan nanoklasterlərə və ya nanostrukturlara keçidlərə baxılır. Atomar və ya molekulyar xassələrin öyrənilməsi yanaşması atom və molekulyar orbitalların hesablanmasına, nanostrukturların molekulyar orbitallarının strukturlarını xarakterizə etməyə və bununla da onların bir çox xassələrini – istilik, optik, maqnit və s. xassələrini təyin etməyə imkan verən kvant kimyası metodlarının tətbiqini tələb edir. Bərk cisim yanaşmasında isə massiv cismin onu nanostrukturlaşdırıcı zona quruluşunun bir qrup atomların (və ya molekulaların) və ayrı-ayrı atomların (və ya molekulaların) enerji səviyyələrinə keçidləri öyrənilir.

Hər iki yanaşmada nanostrukturları atomlardan və massiv bərk cisimlərdən fərqləndirən iki xarakterik xüsusiyyəti – həmin strukturun səthinin olması və fononlarla, elektronlarla, plazmonlarla, maqnonlarla və s. əlaqədar olan kollektiv proseslərin kvantlanması – nəzəri cəlb edir. Nanostrukturun real səthinin yaranması kəskin sərhədə malik olmayıb tətbiq olunan metoddan asılıdır və minimal ölçüsü təqribən 1 nanometrə uyğun gəlir.

Nanostrukturların səthlərinin onların xassələrinə təsirini müasir metodlarla müəyyən edilə bilən ölçülərinin maksimal qiyməti təqribən ~100nm tərtibində olur.

Nanohissəciklərin sintezinə və xassələrinə olan termodinamik baxış onların yaranmasının qanunauyğunluqlarını, inkişafını, xassələrini və bu xassələrin faza keçidləri prosesində dəyişmələrini müəyyən etməyə imkan verir.

Alınma metodundan asılı olaraq nanoklasterlər toplusundan ibarət olan nanostrukturlar güclü və ya zəif klasterlərarası və klasterlərlə onların alındığı mühitlə (matrisa ilə) qarşılıqlı təsirlərin müxtəlifliyi ilə fərqlənilirlər.

Zəif qarşılıqlı təsirdə olan və ya izole edilmiş klasterlər qrupuna molekulyar klasterlər, qələvi metal klasterləri, alüminium və civə klasterlərini, keçid element atomlarından təşkil olunmuş klasterləri, kolloid klasterləri və s. daxil etmək olar.

Digər güclü qarşılıqlı təsirdə olan klasterlər strukturuna isə bərk cisim nanoklasterləri, fülleritlər, nanokompozitlər nanotəbəqələr və nanoborular və s. daxildirlər.

Molekulyar klasterlər

Metalların molekulyar klasterlərinin quruluşunun əsasını stabilləşdirici liqandlarla əhatə olunmuş metal atomlarının özəkləri təşkil edir (özündə ikidən çox atom saxlayan sistem klaster hesab olunur). Metallik üzək (nüvə) müxtəlif uzunluqlu zəncilərdən (şaxələnmiş və ya şaxələnməmiş) ibarət olur. Metalların molekulyar klasterləri metalkompleks birləşmələrinin məhlullarında baş verən kimyəvi reaksiyalar sayəsində formalaşırlar. Sintez zamanı stabilləşdirici liqandlar kimi üzvi fosfinlərdən və fenontrolinlərdən istifadə olunur. Bu üsulla palladiumun və molibdenin «gigant» klasterləri alınmışdır.

Liqandsız qaz klasterləri

Bu növ klasterlər qazlarda aqreqasiya vasitəsilə və metalların və mayələrin səthlərini buxarlandırmaqla alınır. Lakin belə klasterlərin alındıqdan fiksə olunana qədər gedən proses məhlullardan sintez olunan klasterlərə nisbətən çox uzun sürür.

Kolloid klasterlər

Kolloid klasterlər məhlullarda baş verən (gedən) kimyəvi reaksiyalar nəticəsində əmələ gəlirlər və onların ölçüləri 1-100nm qiymətlərini ala bilər. Onlar klasterlərarası zəif qarşılıqlı təsirlər, eyni adlı yüklərin bir-birilərinə itələmə və səthlərinin passivləşdirilməsi nəticəsində məhlullarda çökməyərək, koaqulyasiya etməyərək uzun müddət yaşaya bilərlər. Maye fazaya nəzərən kolloid klasterləri iki qrupa bölünürlər: liofil (hidrofil) və liofob (hidrofob) klasterlər.

Liofil klasterlər ətraf mühitin molekullarını öz səthlərində adsorbsiya edərək möhkəm solvat kompleksləri əmələ gətirirlər. Bu növ klasterlər və bu örtüklər həm ayrı-ayrı klasterlərin koaqulyasiyası zamanı, həm də onların gel nanosisteminə çevrildikləri zamanı tam dağılmayaraq qismən saxlanırlar. Liofil klasterlərə silisium oksidi, dəmir oksidi və bir sıra başqa metalların oksidlərini aid etmək olar.

Liofob klasterlərin səthlərində həlledicinin molekulları adsorbsiya olunurlar, lakin məhlulda olan ionlar klasterlərin səthinə birləşərək onları mənfi və ya müsbət yükləyə bilirlər.

Məhlulda gedən proses nəticəsində klasterlərin alınması reaksiyasına misal olaraq metalların qeyri-üzvi duzlarının hidrolizini göstərmək olar:



Kolloid klasterlərin səthlərinin bir-birinə yapışmalarının qarşısını almaq məqsədilə onların səthləri liqandlar və ya səthi aktiv maddələrlə (SAM) passivləşdirilir. Liqand kimi adətən tiollar, trifenolfosfinlər və onların törəmələri və fenantrolin istifadə olunur.

Mikroemulsiyalar və mitselli sistemlər də kolloid nanosistemlərdirlər. Belə sistemlər özündə həm polyar hissə, həm də hidrofob qruplar saxlayan difil quruluşa malik SAM-ların köməyi ilə yadılır. SAM molekulunun hidrofob hissəsi 8-dən 18-ə qədər karbon atomları olan $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ və s. quruluşlu karbohidrogenlərdən ibarət olur. Hidrofil fraqmentinin təbiətindən asılı olaraq SAM-lar kation və ya anion olurlar. SAM suda həll olduqda karbohidrogen radikallar ətrafındakı su molekulları strukturlaşır, bu isə sistemin entropiyasının azalmasına səbəb olur. Enerjinin minimum qiymətinə uyğun konsentrasiya mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyası (MKK) adlanır. Bu zaman SAM molekulları özbaşına birləşərək mitsellər adlanan assosiatlar əmələ gətirirlər. Mitsellərin əmələ gəlməsi strukturlaşmış suyun bir hissəsinin sərbəstləşməsi ilə müşayiət olunur, bu isə sistemin entropiyasını artırır.

MKK-nın qiyməti karbohidrogen radikalının uzunluğundan və şaxələnmə dərəcəsiindən, sistemdə elektrolitlərin və digər üzvi birləşmələrin olmasından, məhlulun pH-ından, SAM-nin hidrofil və hidrofob xassələrindən asılıdır.

SAM molekulunun karbohidrogen radikalının uzunluğu böyük, polyar qrupu zəif olduqca MKK-nın qiyməti kiçik olur. MKK-ya yaxın konsentrasiyalarda mitsellər kürəvari formaya malik olurlar. Onların polyar qrupları su ilə kontaktda olur, hidrofob radikallar isə daxildə qeyri-polyar özək əmələ gətirirlər. MKK-dan böyük konsentrasiyalarda isə ölçüləri ~1-100 nanometr olan bir neçə növ mitsellər əmələ gələ bilirlər. Mitsellər iki bir-biri ilə qarışmayan maye sistemi– mikroemulsiya (nanoemulsiya) yarada bilirlər. Mikroemulsiyada hansı fazanın dispers (diskret) hansı fazanın kəsilməz (bütöv, səlt) olmasından asılı olmayaraq o düz və tərs emulsiya olur. Məsələn, yağ suda həll olursa, emulsiya düz, əksinə su yağda həll olursa, tərs emulsiya adlanır. Mikroemulsiyada mitsellər həmişə toqquşurlar və bu zaman onlar dağıla və ya koaqulyasiya edə bilirlər. Belə mikroemulsiyaya metal duzları və stabilizator (bərpəedici), məsələn, hidrazin daxil etməklə metal nanoklasterləri (nanostrukturlar) almaq olar. Belə üsulla Pd, Pt, Rh nanoklasterləri alınmışdır. Mikroemulsiyalarda çökdürmə yolu ilə də nanostrukturlar almaq olur.

Bərk halda olan nanostrukturlar

Bərk halında olan nanoklasterlər bərk fazada baş verən bir sıra çevrilmələr zamanı, o cümlədən kimyəvi reaksiyalar, fotokimyəvi reaksiyalar, mexano-kimyəvi reaksiyalar, amorf fazanın kristallik fazaya keçidi zamanı, sürüşmə yaradan yüksək təzyiqlərin təsiri nəticəsində əmələ gəlir.

Nanohissəciklərin alınma texnologiyasının inkişafı onların biologiyada və təbabətdə tətbiqi üçün unikal imkanlar yaradır.

Onların praktikada tətbiqi diaqnostika və terapiya sahələrinin (hüceyrə və gen səviyyələrində) müasir dövrdəki inkişafının əsasını təşkil edir.

Biosistemlər uyuşan maqnit nanohissəciklərinin alınmasına və tətbiq olunmasına diqqətin çox böyük olması onların biosistemlərdəki hərəkətlərin xarici maqnit sahəsi vasitəsilə idarə oluna bilməsi, dərman maddələrinin orqanizmdə istiqamətlənmiş hərəkətinin nizamlana bilməsi, onların vasitəsilə nəzarətdə saxlanıla bilən lokal hipertemik zonaların yaradılması, yeni növ sorbentlərin alınması və s. ilə əlaqədardır. Bu hissəciklərin əsas tətbiq sahələrindən biri kimi onların vasitəsilə bədxəşli hüceyrələrin bilavasitə orqanizmdə maqnit rezonansı metodu ilə aşkar edilə bilməsi göstərmək olar. Daha sonra bu hissəcikləri orqanizmin müəyyən oblastlarına daxil edərək sonra isə dəyişən maqnit sahəsi vasitəsilə qızdırmaqla lokal hipertemik nöqtələr almaq mümkündür. Bu qızdırılmış lokal hissələrlə müalicəvi funksiyalar yerinə yetirirlər. Son illərdə "nano" fenomeninin başa düşülməsində irəliliyi ilə böyük addımlar atılmışdır və artıq ölçüləri, forması və bəzən də strukturu idarə olunan sferik monokomponentlidən tutmuş mürəkkəb çoxkomponentli nano hissəciklərin alınma texnoloqiyaları mövcuddur.

Qeyd olunduğu kimi, tibbi bioloji yönümlü maqnit nano hissəciklərinə olan marağın artması onların n- ölçü effektlərinin təzahürü ilə bağlı olan qeyri adi fiziki və fiziki-kimyəvi xassələri ilə əlaqədardır.

Hissəciklərin kiçildilən ölçüləri müəyyən fiziki hadisələr üçün uyğun dalğa uzunluqları tərtibində olduqda onların xassələrində, o cümlədən maqnit və optik xassələrində güclü dəyişikliklər baş verir. Hissəciklərin ölçüləri azaldıqca fərqli kordinasiya ədədinə və lokal əhatəsinin simmetriyasına və s. xassələrə malik olan "səth" artımlarının nisbi payı artır və bu isə onların fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Xüsusi halda, müəyyən olunmuşdur ki, nano hissəciklərin maqnitləşmə vektoru (bir atoma düşən) və maqnit anizotropiyası massiv nümunə üçün olan qiymətlərindən hiss olunacaq dərəcədə böyükdür.

§ 24.1. Nanotexnologiya nədir?

Ümumiyyətlə, texnologiya ilkin materialların xassələrini və formasını dəyişərək son məhsulun alınması üçün elmin nailiyyətlərinin ustalıqla tətbiq edərək işlədilən metodlar toplusuna deyilir. Nanotexnologiya isə verilmiş atomar (molekulyar) quruluşa malik son məhsulun ayrı-ayrı atom və ya molekulaları bir-birlərinə cəmləndirərək alınması metodlarıdır. Nanostrukturu yaradan nanoqurğular atom və ya molekulaları tutaraq xaos deyil, verilmiş alqoritmlə bir-birinə birləşdirmək qabiliyyətinə malik olmalıdırlar. Qeyd etmək vacibdir ki, belə qurğular minillərdir ki, təbiətdə mövcuddurlar. Buna misal olaraq zülalların sintez olunmasını göstərmək olar. Zülalın sintezi zamanı onun quruluşu haqqında məlumatlar genetik informasiyaları özündə saxlayan DNT molekulundan zülal istehsal edən fabrikin rolunu oynayan ribosom molekuluna çatdırılır. Bu informasiya DNT molekulunun bir hissəsinin (hər hansı bir zülal molekulunda amin turşuları ardıcılığının gen adlanan hissəsinin) tam əksi (surəti) olan informasiya RNT (İ-RNT) molekuluna vasitəsilə çatdırılır. İ-RNT molekulunu DNT molekulunun bir zənciri ilə komplementar olan bir zəncirli spiral şəklində olur.

DNT-dən genetik informasiyanın üzünün RNT-yə köçürülməsi prosesi trans-kripsiya adlanır. Bu prosesdə xüsusi ferment polimeraza DNT molekulunu boyu hərəkət edərək bu və ya digər genin istənilən qədər sürətlərini çıxararaq İ-RNT zənciri əmələ gətirir.

Beləliklə, müəyyən proqram yazılmış İ-RNT molekulunu və transport-RNT molekulaları vasitəsilə zülalın sintez etmək üçün lazım olan materiallar (amin turşuları) ribosoma çatdırılır. Daha sonra ribosom molekulunu İ-RNT molekulunu boyunca «sürünərək» bu molekulda yazılmış proqram əsasında zülalın sintez edir. Zülalın translyasiya adlanan sintezi başa çatdıqdan sonra ribosom zülalla birlikdə İ-RNT-ni tərk edir və zülal orqanizmdə lazım olduğu yerə göndərilir. Beləliklə, gördük ki, zülaldan və RNT-dən təşkil olunmuş nanoqurğular təbii assembler (atomları bir yerə yığaraq verilmiş qaydada struktur yaradan qurğular) rolunu oynayır.

Nanotexnologiyanın inkişafına təkan verən bəzi tarixi məqamlara nəzər salaq.

Qədim Yunan filosofu Demokrit 2400 il bundan əvvəl maddənin ən kiçik hissəciyini təsvir etmək üçün ilk dəfə atom sözünü işlətməmişdir. 1905-ci ildə A.Eynşteyn şəkər molekulunun ölçüsünün ~1 nm olduğunu göstərmişdir. 1931-ci ildə alman fizikləri M.Knoll və E.Ruska nanoölçülü obyektləri tədqiq etməyə imkan verən elektron mikroskopu yaratdılar. 1959-cu ildə Feynman göstərdi ki, istənilən struktur bir başa atomlardan yaratmaq fizikanın fundamental qanunları ilə ziddiyyət təşkil etmir.

1968-ci ildə Alfred Ro və Con Artur cisimlərin səthlərinin işlənilməsinin elmi əsaslarını verdilər. 1974-cü ildə Taniquçi ilk dəfə nanotexnika sözünü işlətməmişdir. 1981-ci ildə Binniq və Rorer skanəedici tunel mikroskopu kəşf etdilər. Bu mikroskop maddəyə atom səviyyəsində təsirləri öyrənməyə imkan

verdi. 1985-ci ildə Robert Kerl və Xerold Kroto 1 nanomet ölçülü olan cisimlərin ölçülərini təyin etməyə imkan verən texnologiya hazırladılar. 1998-ci ildə Dekker nanotranzistor yaratdı.

Nanosistemlərin fizikiz-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi, onların texnoloji tətbiqi göstərir ki, kütləsi və ölçüləri sıfıra yaxınlaşan, lakin gördükləri işlərin effektivliyi çox yüksək olan texniki sistemlər, o cümlədən nanosistemlər gələcəkdə təbabətin, materialşünaslığın, sənayenin, kosmonavtikanın, ekologiya-yanın və s. inkişafında inqilabi rol oynayacaqlar.

§ 24.2. Nanotexnologiyada işlənən avadanlıqlar

Təbiidir ki, istənilən texnologiya, istər makro, istər mikro və istərsə nano səviyyəli texnologiya müəyyən fiziki kəmiyyətləri ölçmək üçün lazım olan cihazsız keçinə bilməz. Məsələn, kiçik məsafələri (ölçüləri) təyin etmək üçün xüsusi cihazlar mövcuddur. Millimetr (10^{-3}m) tərtibli məsafələri ölçmək üçün xətkəşdən istifadə olunur. Lakin daha kiçik məsafələri ölçmək üçün adi optik mikroskopundan istifadə olunur. Optik mikroskop $0,25\text{ mkm}$ -ə ($0,25 \cdot 10^{-6}\text{m}$) qədər olan məsafələri ölçməyə imkan verir. Optika qanunları əsasında işləyən mikroskopların təkmilləşdirilməsi onların elektron variantının yaranmasına gətirib çıxardır. Bu mikroskop vasitəsilə nanometr tərtibli ölçüləri müşahidə etmək mümkün olur. Məsələn, atom qəfəslərini bir-birindən ayırmaq mümkün olur, lakin onlardakı defektləri aşkar etmək mümkün olmur. Nanotexnologiya üçün isə «görünən» atomlar lazımdır. Belə qurğuların imkanları «tükəndikdən» sonra tunel effekti əsasında 1981-ci ildə skanəedici tunel mikroskopu (STM) yarandı. Tunel effekti klassik fizikada analoqu olmayan kvantmexaniki effektdir.

Klassik mexanika nöqteyi-nəzərindən heç bir E enerjisinə malik olan maddi cisim hündürlüyü U_0 olan potensial baryeri $E < U_0$ olduqda aşma bilməz. Lakin maddi cisim kimi elektronu götürsək, məxsusi enerjisi rast gəldiyi potensial baryerdən kiçik olduqda belə o, müəyyən ehtimalla baryerin digər tərəfində ola bilər, sanki çəpərdə olan «deşikdən» və ya tunneldən keçmişdir. İlk baxışdan izah edilməsi mümkün olmayan bu tunel effekti elektronun həm korpuskulyar, həm də dalğa xassəsinə malik olması ilə əlaqədardır. Əgər elektron enerjisi E olan hissəcik olsaydı və onun qarşısına hündürlüyü $U_0 > E$ olan çəpər (baryer) qoyulsaydı elektron ondan əks olunardı. Lakin elektron eyni zamanda həm hissəcik, həm də dalğa olduğundan o rentgen dalğaları kimi bu maneədən keçir.

Beləliklə, istənilən naqilin və ya yarımkeçiricinin səthində termoelektron emissiya hesabına deyil, tunel effekti hesabına müəyyən miqdarda sərbəst elektronlar müşahidə olunur. Əgər iki keçirici cisimləri bir-birindən $0,5\text{nm}$ məsafədə yerləşdirsək və onlara kiçik potensiallar fərqi versək ($0,1 \div 1\text{b}$), onların arasında tunel cərəyanı adlanan cərəyan yaranacaqdır.

Təsvir olunan təcrübəni tədqiq olunan cismin səthinə çox nazik olan iynə yaxınlaşdırsaq bu səthin atom səviyyəsində quruluşunu müəyyən etmək olar.

Daha sonra 1986-cı ildə YBM şirkətinin laboratoriyasında yeni atom-güc mikroskopu yaradıldı. Belə mikroskoplar da cisimlərin səthinə atom səviyyəsində öyrənməyə imkan verir. Lakin atom-güc və tunel mikroskoplarının işləmə prinsiplərinin eyni olmasına baxmayaraq atom-güc mikroskopları (AGM) atomlararası rabitə qüvvələrinin mövcudluğuna əsaslanmışdır. Kiçik məsafələrdə ($\sim 0,1\text{nm}$) cisimlərin atomları arasında itələmə, nisbətən böyük məsafələrdə cazibə qüvvələri təsir edir. Atom-güc mikroskopu tədqiq olunan cismin səthindən və onu üzərində sürüşdürülən (gəzdirilən) almaz iynədən ibarət olur. Səthlə almaz iynə arasında təsir edən qüvvə dəyişdikdə iynənin birləşdirildiyi yay meyl edir və meyl qeyd olunur. Almaz iynə səthə yaxınlaşdıqda onun atomları səthin atomları tərəfindən cəzb olunurlar və məsafə kiçildikcə bu cazibə qüvvəsi artır. Lakin onların arasındakı məsafənin müəyyən qiymətindən sonra itələmə qüvvələri yaranır və bu qüvvələr cazibə qüvvələrini eksponensial olaraq azaldır.

Atom-güc mikroskopları nümunələrin keçirici olmasının tələb etmədiyindən onların vasitəsilə həm keçirici, həm dielektrik və həm də DNT-larını və digər yumşaq materialları tədqiq etmək olar. Zond mikroskoplarının sonrakı inkişafı bir sıra müxtəlif növ zond mikroskoplarının yaranmasına səbəb oldu.

1. Tunel zondları
2. Atom-güc zondları
3. Yaxın sahə optik zondları
4. Elektrostatik güc zondları.

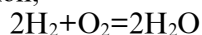
§ 24.3. Nanohissəciklərin kimyasının xüsusiyyətləri

Atom və molekul aləmində onları birləşdirən amil kimyəvi rabitələrdir. Kimyəvi rabitənin təbiəti müsbət və mənfi yüklü hissəciklər arasında mövcud olan elektrostatik qarşılıqlı təsir xarakteri daşıyır. Ümumiyyətcə, kimya maddənin tərkibini, quruluşunu, xassələrini və onlarda baş verən çevrilmələri ümumi fizika prinsipləri əsasında öyrənən elmdir.

Kimyəvi rabitələrin möhkəmliyi (enerjisi, gücü və s.) müxtəlif maddələr üçün müxtəlifdir: bəzi maddələr atomları arasındakı qarşılıqlı təsir zəif olduğundan kiçik təsirdən asanlıqla parçalanırlar (məsələn, xörək duzu suda dissosiasiya edir), digər maddələrin atomları arasındakı qarşılıqlı təsirlər nisbətən güclü olduğundan deformasiyaya uğrayırlar, lakin dağılırlar (məsələn, metallar), bəzilərinin atomları arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri çox güclü olduğundan nə temperatur, nə təzyiq onlara hissedici təsir etmirlər. Məsələn, bu növ uyğun olaraq rabitələr ion (düzlar), metallik (metallar) və kovalent rabitələr (almaz) adlanırlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, atomlar bir-birləri ilə kimyəvi rabitəyə girməklərinin əsas səbəbi onların dayanıqlı elektron konfigurasiyası (tam dolmuş elektron örtüyü) əldə etmək meylləridir.

Aydındır ki, atomlar arasında kimyəvi rabitənin yaranması kimyəvi reaksiyaların baş verməsi nəticəsində yaranır. Bu zaman çevrilməyə məruz qalan maddələr reagentlər, yeni əmələ gələn maddələr isə reaksiyanın məhsulları adlanırlar. Məsələn,



Reaksiyanın gedişinə bir sıra faktorlar: temperatur, təzyiq, ilkin maddələrin halı və konsentrasiyası güclü təsir göstərilir. Ənənəvi kimya, fizika, mexanika adətən külli miqdarda hissəcikləri olan makroskopik, massiv maddələrlə məşğul olur, atomlarının sayı hədsiz çox olan maddə bütöv, səlt görünür və onun atomar xassəyə malik olması o qədər də böyük əhəmiyyət kəsb etmir. Massiv, kompakt maddələrlə həyata keçirilən texnologiya Balk-texnologiya adlanır. Dəqiq (prezezion) texnikanın, xüsusi halda skanəedici mikroskopiyanın sürətlə inkişafı maddələri atom və ya molekul səviyyəsində öyrənməyə imkan verdi. Məlum olmuşdur ki, eyni bir maddə (cisim) onun tədqiq olunan nümunəsindəki atomların sayından asılı olaraq müxtəlif kimyəvi xassələrə və reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olur. Məsələn, massiv qızıl parçası sarı, parıldıyan rəngə malik olduğu halda, onun hər hansı digər komponentdə (həllədicidə) alınmış kolloid suspenziyası (kolloid məhlulu) bənövşəyi rəng alır. Bu onu göstərir ki, qızılın işığı əksətdirmə xassəsi hissəciyin ölçülərini kiçiltədikcə dəyişir. Qeyd edək ki, suspenziya iki komponentin getereogen qarışığına deyirlər. O bir komponentin daha böyük hissəciklərinin ikinci komponentin mühitində asılmış halda olan bir sistemdir.

Maddənin hissəciklərinin tərkibindəki atomlarının sayını onun xassələrinə təsirinin vacibliyinə görə Mendeleyev cədvəlinin qruplardan və sıralardan sonra «üçüncü komponent» adlandırmışlar. Qeyd etmək lazımdır ki, nanoölçülü hissəcikləri almaq üçün aparılan təcrübələr bu cür hissəciklərin kimyəvi və fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqinə marağı xeyli artırmışdır. Məlum olmuşdur ki, nanoölçülü hissəciklər çox böyük kimyəvi reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdir və onların iştirakı ilə gedən reaksiyalar daha sürətlə baş verirlər. Axırncı xassələr isə yeni effektiv katalizatorların yaradılmasına gətirib çıxardı. Hal-hazırda alimlər praktiki olaraq bütün kimyəvi elementlərin nanostrukturalarını sintez edə bilirlər və bu da onların tədqiqi üçün geniş imkanlar açır.

Ölçüləri 10 nm-dən kiçik olan klasterlər adlanan metal hissəcikləri yüksək kimyəvi aktivliyə və digər maddələrlə əlavə enerji tələb etmədən reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdirlər. Belə hissəciklərin artıq izafi enerjiyə malik olmaları onların səthindəki atomların rabitələrinin kompensə olunmamaqları ilə əlaqədardır.

Məsələ burasındadır ki, belə nanohissəciklərin səthində olan atomların payı kompakt maddənin səthində olan atomların payından çox-çox böyükdür və pay hissəciyin ölçüsü azaldıqca artır. Uyğun olaraq səthdə yerləşən atomların sistemin enerjisinə verdiyi pay artır. Səth atomlarının enerjilərinin artıqlığı səthi gərilmənin mövcudluğunu və kapilyar effektləri izah etməyə imkan verir və bu enerji artıqlığı maddənin ərimə temperaturuna, həll olmaya, elektrikkeçiriciliyə, oksidləşməyə, toksikliyə və s. güclü təsir göstərir. Beləliklə, deyilənlər başqa faktorlarla yanaşı maddənin xassəsinə və onun reaksiyaya girmə qabiliyyətinə təsir edən aktiv parametr kimi hissəciyin ölçüsünü qəbul etməyə imkan verir. Nanosistemlərin xassələrini öyrənən xüsusi elmi istiqamət olan nanosistemlərin fiziki-kimyəvi və ya nanokimya bu sistemlərin ölçüləri ilə onların xassələri arasındakı əlaqəni müəyyənləşdirməklə məşğuldur.

Nanokimyada maddənin hissəciklərin ölçüsündən və sayından asılı olaraq xassəsinə dəyişdirən kvant ölçü effektlərinin rolu o qədər böyükdür ki, hətta klasterlərin və nanohissəciklərin xassələrinin onların ölçülərindən və həndəsi formasından asılılığını əks etdirən elementlərin Mendeleyev cədvəlinə oxşayan cədvəllərin qurulması cəhdləri olmuşdur.

Nanohissəciklərin alınması üçün çox sayda müxtəlif metodlar– biokimyəvi, fotokimyəvi, elektrik partlayışı, mikroemulsion, kondensasiya, vakuumda buxarlandırma, ion implantasiyası və s. kimi metodlar mövcuddur.

