

**PAŞAYEV FAİQ HEYDƏR OĞLU
HƏSƏNOV ARZUMAN QARDAŞXAN OĞLU**

ATOM VƏ MOLEKUL FİZİKASINDA RİYAZİ METODLAR

Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
nazirinin 12 aprel 2013-cü il tarixli
542 sayılı əmri ilə təsdiq edilmişdir.*

**“Müəllim” nəşriyyatı
Bakı – 2013**

Elmi redaktor:

prof. M.Ə.Ramazanov

Rəyçilər:

prof. E.Ə.Məsimov

dos. M.R.Rəcəbov

539
+ p21

Paşayev Faiq Heydər oğlu, Həsənov Arzuman Qardaşxan oğlu.
ATOM VƏ MOLEKUL FİZİKASINDA RİYAZİ METODLAR.
Bakı, "Müəllim" nəşriyyatı, 2013, 124 s.

Dərs vəsaiti ali məktəblərin fizika və kimya fakültələrinin bakalavr, magistrant və doktorantları üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitabda molekulların elektron quruluşunun kvantmexaniki tədqiqi zamanı yaranan molekulyar inteqralları hesablamaq üçün istifadə olunan riyazi metodlar, ayrılış və köçürmə düsturları, molekulyar funksiyalar şərh olunmuşdur.

P 1932205 – 2013
9952 – 435

© F.H.Paşayev, A.Q.Həsənov, 2013

MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ.....	5
I FƏSİL. MOLEKULLARIN KVANTMEXANİKİ HESABLANMASI METODLARI	6
§1. Molekullar üçün Şredinger tənliyi	6
§2. Valent rabitələri və molekulyar orbitallar metodu	11
§3. Molekullar üçün Xartri-Fok-Rutan metodu	16
§4. Xartri-Fok-Rutan tənliklərinə daxil olan çoxmərkəzli integralların təsnifatı	24
§5. Birləşmiş normalanmış Lejandr funksiyaları	27
§6. Kompleks və həqiqi Sleyter funksiyaları	33
§7. Ekranlaşma parametrinin Sleyter qaydaları ilə hesablanması	41
§8. Ekranlaşma parametrinin Besis düsturu ilə hesablanması	47
II FƏSİL. AYRILIŞ DÜSTURLARI	56
§9. Bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki həqiqi sferik funksiyanın hasilinin ayrılışı	56
§10. Bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki kompleks sferik funksiyanın hasilinin ayrılışı	60
§11. Binomial hasil və onun ayrılış əmsallarının Nyuton binomu vasitəsilə ifadə olunması	65
§12. Sleyter funksiyalarının köçürülməsi düsturları	67
§13. Koordinat sisteminin Eyler bucaqları qədər fırlanması zamanı həqiqi SAO çevrilməsi düsturları	72
III FƏSİL. MOLEKULYAR FUNKSIYALAR	80
§14. Sferik koordinatlar	80
§15. Elliptik koordinatlar	85
§16. $A_n(p)$ və $B_n(\beta)$ funksiyaları	90
§17. $Q_{NN'}^q(p, t)$ funksiyaları	94

IV FƏSİL. ÇOXMƏRKƏZLİ İNTEQRALLARIN HESABLANMASI METODLARI	95
§18. Birmərkəzli örtmə, kinetik enerji və nüvəyə cazibə inteqrallarının hesablanması	95
§19. Birmərkəzli ikielektronlu inteqralların hesablanması	100
§20. Molekulyar koordinat sistemində İkimərkəzli örtmə inteqrallarının hesablanması	104
§21. İkimərkəzli kinetik enerji, nüvəyə cazibə və üçmərkəzli nüvəyə cazibə inteqrallarının molekulyar koordinat sistemində analitik ifadəsi	119
§22. İkimərkəzli, üçmərkəzli və dördmərkəzli ikielektronlu inteqralların hesablanması	120
ƏDƏBİYYAT	122

GİRİŞ

Molekulların elektron quruluşunun kvant mexanikası metodları ilə nəzəri öyrənilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır. Belə hesablamaları aparmaq üçün molekulun dalğa funksiyası məlum olmalıdır. Dalğa funksiyası Şredinger tənliyinin həllindən tapılır. Bu tənlik molekullar üçün dəqiqi həll olunmur. Onu müxtəlif təqribi metodlar tətbiq etməklə həll edirlər. Belə metodlar içərisində ən geniş yayılanı Xartri - Fok - Rutan (XFR) metodudur. Bu metodda molekul daxilində elektronun halı molekulyar orbital adlanan birelektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Molekulyar orbitalları molekuldakı atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarırlar. Atom orbitalları kimi müxtəlif funksiyalardan istifadə oluna bilər. Kitabda Sleyter funksiyalarından istifadə olunmuşdur. Naməlum xətti kombinasiya əmsallarının qiymətləri XFR tənliklərinin həllindən tapılır. Bu tənliklərin həlli zamanı əsas çətinlik tənliklərə daxil olan çoxmərkəzli molekulyar inteqralların hesablanması zamanı yaranır.

Dərs vəsaitində XFR tənliklərinin çoxmərkəzli molekulyar inteqralların hesablanması zamanı meydana çıxan müxtəlif ayrılış düsturlarının, Sleyter funksiyalarının köçürülməsi düsturlarının alınması məsələsinə baxılmışdır. İnteqralları hesablayarkən yaranan molekulyar funksiyaların xassələri şərh olunmuşdur.

Müəlliflər kitabın hazırlanmasında göstərdikləri mənəvi dəstəyə görə "Nanomaterialların kimyəvi fizikası" kafedrasının müdiri, fizika fakültəsinin dekanı prof. M.Ə.Ramazanova və kafedranın əməkdaşlarına dərin təşəkkür edirlər.

I FƏSİL. MOLEKULLARIN KVANTMEXANİKİ HESABLANMASI METODLARI

§1. Molekullar üçün Şredinger tənliyi

Molekullar atom nüvələri və elektronlardan ibarət dayanıqlı sistemdir. Bu sistemin dayanıqlığı molekul daxilində təsir edən valent qüvvələri vasitəsilə təmin edilir. Verilmiş maddənin kimyəvi xassəsini daşıyan və bu maddənin müstəqil mövcud ola bilən ən kiçik neytral hissəciyi molekul adlanır. Molekullar materiyanın əsas struktur elementləridir. Hər bir molekulda atomların necə yerləşməsi və onlar arasındakı qarşılıqlı təsir bu molekulun və deməli, həmin molekulardan təşkil olunmuş maddələrin xassələrini müəyyən edir.

Molekulları öyrənərkən aşağıdakı 4 növ hərəkətə baxılır:

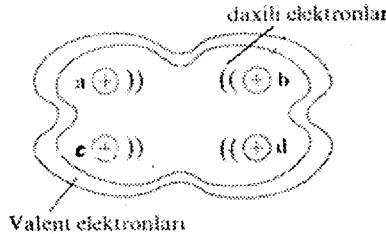
1. Molekulun bütövlükdə irəliləmə hərəkəti. Bu hərəkət molekulun daxili xassələrinə təsir etmir, ona görə də molekulun kütlə mərkəzini koordinat başlanğıcında seçməklə, bu hərəkəti aradan qaldırmaq olar. Belə koordinat sisteminə molekulyar koordinat sistemi deyilir.

2. Rəqsi hərəkət. Məlumdur ki, molekulda atom nüvələri müəyyən tarazlıq nöqtəsi ətrafında kiçik rəqslər edirlər. Belə rəqslər zamanı molekulda kimyəvi rabitələrin uzunluqları və ya valent bucaqlarının qiymətləri periodik olaraq dəyişir. Ona görə də rəqslər iki yerə bölünür: deformasiya və valent rəqsləri. Deformasiya rəqsləri zamanı rabitə uzunluqlarının qiymətləri periodik olaraq dəyişir, valent rəqsləri zamanı isə molekulda rabitə bucaqlarının orta qiyməti müəyyən dəyişmələrə məruz qalır.

3. Fırlanma hərəkəti. Molekulun özü və ya onun ayrı-ayrı hissələri molekuldan keçən müəyyən oxlar ətrafında fırlana bilər. Aydındır ki, molekulun özünün bütövlükdə fırlanma hərəkəti onun daxili xassələrinin dəyişməsinə səbəb olmayacaq. Lakin molekulun ayrı-ayrı hissələrinin müəyyən oxlar ətrafında fırlanması molekulun xassələrini dəyişə bilər.

4. Molekulda elektronların hərəkəti. Molekulun elektronlarını iki yerə bölmək olar: molekulda atomların daxili təbəələrində yer-

ləşən elektronlar, molekulda atomların valent elektronları. Müəyyən edimişdir ki, molekulda atomların daxili təbəqələrində yerləşən elektronlar öz vaxtlarının əksər hissəsini mənsub olduqları atom nüvəsi ətrafında keçirirlər. Bu elektronlar molekulun optik və kimyəvi xassələrinə demək olar ki, təsir etmirlər. Valent elektronları isə molekulda bütün atom nüvələri ətrafında hərəkət edərək onun dayanıqlığını təmin edir. Molekulun əksər optik və kimyəvi xassələri valent elektronların hərəkəti ilə əlaqədar yaranır. Ona görə də molekulların bir çox kvantmexaniki hesablama metodlarında yalnız valent elektronlarını nəzərə almaqla kifayətlənilir. Belə yaxınlaşmaya valent elektronları yaxınlaşması deyilir. Molekulda elektronların hərəkətini nəzərə almaqla molekulun elektron xəritəsi adlanan xəritəsini qurmaq olar (şəkil 1.1).



Şəkil 1.1

Məlumdur ki, Şredinger tənliyi yalnız hidrogen atomu və hidrogenəbənzər ionlar üçün dəqiq həll olunur. İki və daha artıq elektronu olan atom və molekullar üçün Şredinger tənliyi dəqiq həll olunmur. Molekullar üçün Şredinger tənliyi atomlar üçün Şredinger tənliyindən bir qədər çətindir. Belə ki, Hamilton operatorunun ifadəsinə nüvələrin hərəkəti və nüvələrarası Kulon qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar hədlər daxil olur.

Relyativistik effektləri və elektronların spinlərini nəzərə almadıqda molekullar üçün Hamilton operatoru aşağıdakı kimi yazılır:

$$\hat{H} = -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a \sum_{\mu} \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (1.1)$$

(1.1)-də n və N uyğun olaraq, molekuldakı nüvələrin və elektronların sayıdır. M_a a-cı nüvənin, m - elektronun kütləsidir. Z_a , Z_b a-cı və b-ci nüvələrin sıra nömrəsi, $r_{a\mu}$ μ -cü elektronla a-cı nüvə arasındakı məsafədir. $r_{\mu\nu}$ μ və ν sayılı elektronlar arasındakı məsafə, R_{ab} a və b nüvələri arasındakı məsafədir. μ və ν üzrə cəmlər elektronlar, a və b üzrə cəmlər nüvələr üzrə aparılır. $\mu < \nu$ və $a < b$ şərtləri iki elektron və ya iki nüvə arasında qarşılıqlı təsirin bir dəfə nəzərə alındığını, $\mu = \nu$ və $a = b$ hədlərinin nəzərə alınmadığını bildirir.

$$\hat{T}_a = - \sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \text{nüvələrin kinetik enerji operatoru,}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \text{elektronların kinetik enerji operatoru,}$$

$$\hat{V}_{ae} = - \sum_{a=1}^n \sum_{\mu=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} - \text{elektronlarla nüvələr arasında Kulon cazibə enerjisi,}$$

$$\hat{V}_a = \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - \text{nüvələr arasında Kulon itələmə enerjisi,}$$

$$\hat{V}_e = \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} - \text{elektronlar arasında Kulon itələmə enerjisidir.}$$

Beləliklə, molekul üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = \\ = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n), \end{aligned} \quad (1.2)$$

burada $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ ilə elektronların, $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$ ilə nüvələrin radius vektorları işarə edilib. (1.2) Şredinger tənliyi iki tərtibli diferensial tənlikdir. Göründüyü kimi, atomlar üçün Şredinger tənliyindən fərqli olaraq bu tənliyə həm də nüvələrin koordinatları daxil olur. Məsələn, CH_4 molekulu üçün hesablama apararkən, (1.2) tənliyinə 5 nüvə * 3 + 10 elektron * 3 = 45 sayda dəyişən daxil olur. Molekullar halında elektronların hərəkət etdiyi sahə mərkəzi olma-

dığından dəyişmələrin ayrılması metodundan istifadə etmək mümkün olmur. Eləcə də bu tənliyi həll edərkən həyəcanlaşma nəzəriyyəsiindən istifadə etmək mümkün olmur. Beləliklə, 45 dəyişənli (1.2) diferensial tənliyini riyaziyyatdan məlum olan hər hansı üsulla dəqiq həll etmək mümkün olmur. Ona görə də molekullar üçün Şredinger tənliyi müəyyən yaxınlaşma və təqribi metodlar tətbiq etməklə həll edirlər. İlk belə yaxınlaşma 1927-ci ildə Born və Oppenheymer tərəfindən irəli sürülüb. Bu yaxınlaşma hal-hazırda molekulların kvant-mexaniki hesablama metodlarının demək olar ki, hamısının əsasını təşkil edir. Yaxınlaşmanın mahiyyəti aşağıdakı kimidir: məlumdur ki, atom nüvələrinin kütlələri elektronların kütlələrinə nisbətən çox-çox böyükdür. Ən kiçik kütləyə malik olan hidrogen atomu nüvəsinin kütləsi elektronun kütləsindən təqribən 1836 dəfə böyükdür. Ona görə də molekulda nüvələrin hərəkəti elektronların hərəkətinə nisbətən çox ləng baş verir. İlk yaxınlaşmada atom nüvələrini sükunətdə götürmək və elektronların sükunətdə olan nüvələr ətrafında hərəkətini öyrənmək olar. Beləliklə, adiabatik yaxınlaşmaya əsasən molekulda nüvələrin hərəkətini xarakterizə edən

$$\hat{T}_a = -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2$$

həddini sıfıra bərabər götürmək olar. Adiabatik yaxınlaşmada molekulda atom nüvələri sükunətdə götürüldüyündən nüvələrarası məsafə sabit olur ($R_{ab} = \text{const}$). Bu da (1.1)-də sonuncu həddin sabit olması deməkdir. Yəni

$$\sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} = \text{const}.$$

Bu sabit hədd hesablamaların sonunda nəzərə alınır. Beləliklə, adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə molekullar üçün Şredinger tənliyi xeyli sadələşərək aşağıdakı şəkli düşər:

$$\left[-\sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{\mu=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.3)$$

(1.3) tənliyi molekullarda elektronların hərəkəti üçün Şredinger tənliyidir. Burada E molekulun elektron enerjisidir. Molekulun elek-

tron enerjisi dedikdə aşağıdakı enerjilərin cəmi başa düşülür:

- molekuldakı elektronların kinetik enerjiləri,
- molekulda elektronlarla nüvələr arasında Kulon cazibə enerjisi,
- elektronlar arasında Kulon itələmə enerjisi,
- nüvələr arasında Kulon itələmə enerjisi.

Adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etməklə molekulda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərini bir-birindən ayırdıqda öyrənmək olur. Başqa sözlə, adiabatik yaxınlaşmaya əsasən hesab olunur ki, molekulda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətləri bir-birindən asılı olmadan baş verir. Ona görə də molekulun tam dalğa funksiyasını bu hərəkətlərə uyğun dalğa funksiyalarının hasili şəklində, enerjisini isə həmin hərəkətlərə uyğun enerjilərin cəmi şəklində axtarmaq olar:

$$\psi = \psi_{el}\psi_r\psi_f \quad (1.4)$$

$$E = E_{el} + E_r + E_f \quad (1.5)$$

Çoxlu miqdarda təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, molekulun elektron enerjisi rəqs və fırlanma enerjilərindən, rəqs enerjisi fırlanma enerjisindən dəfələrlə böyükdür:

$$E_{el} : E_r : E_f = 1 : \beta^2 : \beta^4 = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (1.6)$$

burada $\beta = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ çox kiçik kəmiyyətdir. m - elektronların, M - nüvələrin kütlələri tərtibində kəmiyyətdir. Təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, molekularda elektron enerjisi bir neçə eV tərtibində, rəqs enerjisi $10^{-1} \div 10^{-2}$ eV tərtibində, fırlanma enerjisi isə $10^{-3} \div 10^{-5}$ eV tərtibində olur.

Deyilənlərdən aydın olur ki, molekulaların enerji səviyyələri diaqramı atomlar üçün enerji səviyyələri diaqramından xeyli mürəkkəb olmalıdır. Bu diaqramda iki qonşu elektron enerji səviyyəsi arasında çoxlu sayda rəqs enerji səviyyələri, iki qonşu rəqs enerji səviyyəsi arasında isə çoxlu sayda fırlanma enerji səviyyələri olur. Molekul bir haldan digər hala keçdikdə yuxarıda qeyd olunan bütün enerjilər dəyişir:

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_r \gg \Delta E_f$$

Onda Bor postulatlarına uyğun olaraq qeyd olunan enerji səviyyələri arasında keçidlərin tezlikləri üçün də

$$\nu_{el} \gg \nu_r \gg \nu_f$$

yazmaq olar. Deyilənlərdən aydın olur ki, molekulların spektri atomların spektrinə nisbətən mürəkkəb olur. Belə ki, molekulda iki qonşu elektron səviyyəsi arasında keçid çoxlu miqdar rəqs enerji səviyyələri arasında keçidlərlə, iki qonşu rəqs enerji səviyyələri arasında keçid də bir neçə fırlanma enerji səviyyələri arasında keçidlə müşahidə olunur. Buna görə də molekulların spektri zolaqlı alınır. Zolaqların eni, zolaqlardakı xətlərin intensivliyi, zolaqlar arasında məsafə və s. hər bir molekulun fərdi xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur.

§2. Valent rabitələri və molekulyar orbitalar metodu

Molekullar üçün (1.3) Şredinger tənliyinin də həlli böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılışır. Bu çətinliklərin səbəblərindən biri, atomlardan fərqli olaraq, molekulda sferik simmetriyanın olmamasıdır. Belə ki, atomların sferik simmetriyaya malik olması, onlar üçün Şredinger tənliyini həll etdikdə n-baş, l-orbital, m-mağnit kvant ədədlərinin meydana çıxmasına gətirir. Bu da atomların xassələrinin kvantmexaniki öyrənilməsini sadələşdirir. Molekullar sferik simmetriyaya malik olmadığından həmin kvant ədədləri meydana çıxmır və məsələn, ixtiyari çoxatomlu molekul üçün baş və orbital kvant ədədlərindən istifadə etmək olmaz.

Molekullar üçün (1.3) Şredinger tənliyini dəqiq həll etmək mümkün olmağından həmin tənliyi təqribi yolla həll etmək üçün XX əsrin 30-cu illərində valent rabitələri (VR) metodu və molekulyar orbitalar (MO) metodu kimi bir-birindən keyfiyyətə fərqlənən iki müxtəlif metod təklif olunmuşdur.

Valent rabitələri metodu. 1927-ci ilə qədər kovalent rabitənin müəyyən bir qənaətbəxş nəzəriyyəsi yox idi. Atomlar arasında kovalent rabitənin mövcud olması postulat kimi qəbul olunurdu. Kovalent rabitənin nəzəriyyəsinin başlanğıcı 1927-ci ildə hidrogen

molekulu üçün Şredinger tənliyinin Qaytler və London tərəfindən həll edilməsi ilə qoyuldu. Qaytler və London metodu sonralar müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullar və çoxatomlu molekullar üçün də ümumləşdirilərək valent sxemi metodu adlandırılmışdır.

Bu metoda əsasən belə hesab olunur ki, hər bir molekul kimyəvi rabitələrdə iştirak etmələrinə baxmayaraq, öz fərdiliklərini müəyyən dərəcədə saxlamış olan atomlardan qurulmuşdur və bütövlükdə vahid bir sistemdir. Başqa sözlə, fərz olunur ki, molekul neytral atomlar bir-birinə yaxınlaşdıqda onlar arasında baş verən müəyyən qarşılıqlı təsirlər nəticəsində yaranan kimyəvi rabitələr vasitəsilə əmələ gəlir.

VR metodunun əsas ideyası ondan ibarətdir ki, hər bir molekulda ikimərkəzli, iki elektronlu izolə olunmuş kimyəvi rabitələr mövcuddur. Sxematik olaraq düz xətt parçası kimi göstərilən bu rabitələrdən istifadə etməklə hər bir molekul üçün uyğun üsullar vasitəsilə tapıla bilən bir neçə quruluş sxemi yazmaq olar. İkimərkəzli kimyəvi rabitələrdən düzəldilmiş və bir-birindən asılı olmayan bu quruluş sxemlərini tapmaq üçün Rumerin təklif etdiyi sadə qaydadan istifadə etmək olar. Rumer qaydasına görə molekulda ikimərkəzli rabitələr əmələ gətirən $2n$ sayda elektronun simvolları bir çevrə və ya hər hansı bir qapalı əyri üzərində yerləşdirilir və onlar öz aralarında düz xətt parçaları ilə cüt-cüt birləşdirilir. Sonra bu düz xətt parçalarının bir-birini kəsmədiyi bütün quruluşlar seçilib göstərilir ki, bunlar da baxılan molekul üçün limit quruluşları hesab olunurlar. Bir-birindən asılı olmayan bu limit quruluşlarının N sayı

$$N = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!} \quad (2.1)$$

düsturu ilə təyin olunur.

Baxılan molekul üçün limit quruluşları tapıldıqdan sonra bu quruluşların hər birini təsvir edən dalğa funksiyasını məlum metodlar vasitəsilə qurulur. Molekulun dalğa funksiyası bu molekulun ayrı-ayrı limit quruluşlarının ψ_k dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyaları şəklində axtarılır:

$$\psi = \sum_{k=1}^N c_k \psi_k \quad (2.2)$$

burada c_k - naməlum əmsallardır. (2.2) ifadəsindəki hər bir c_k əmsalı molekulun k -cı limit quruluşunun mövcud olmasının

$$W_k = |c_k|^2 \quad (2.3)$$

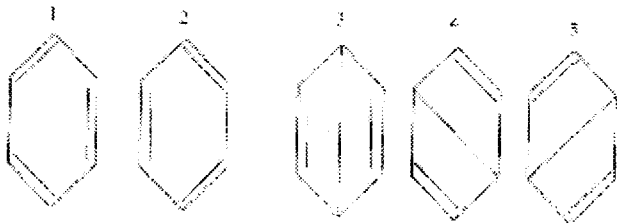
ehtimalını təyin edir. dalğa funksiyasının (2.2) ifadəsinə daxil olan naməlum c_k əmsallarını tapmaq üçün molekulun həmin dalğa funksiyası vasitəsilə hesablanmış

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = E(c_1, c_2, \dots, c_N) \quad (2.4)$$

enerjisinin minimumluğu şərtindən istifadə edilir. Bu məqsədlə E enerjisinin c_k əmsallarına görə törəmələrini sıfıra bərabər edərək alınmış

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N$$

tənliklər sistemini həll etmək lazımdır. Misal olaraq, VR metodunun benzol (C_6H_6) molekuluna tətbiqinə baxaq. Benzol molekulunda $2n=6$ sayda π elektron lokallaşmamış π - rabitələr əmələ gətirirlər. Ona görə də (2.1) Rumer düsturuna əsasən benzol molekulunu üçün 5 dənə asılı olmayan limit quruluşu yazmaq olar. Rumer qaydasından istifadə etməklə göstərmək olar ki, bu limit quruluşları şəkil 1.2-dəki kimidir.



Şəkil 1.2

Bu quruluşlardan 1 və 2 benzol molekulu üçün Kekule, 3, 4, 5 isə Dyüar quruluşları adlanır. Aydındır ki, bu limit quruluşlardan hər birini təsvir edən dalğa funksiyası Pauli prinsipini ödəməlidir və ona görə də determinant dalğa funksiyası olmalıdır. Onda həqiqi molekulun dalğa funksiyası (2.2)-ə uyğun olaraq, bu determinant dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası kimi yazılmalıdır.

$$\psi = \sum_{k=1}^5 c_k \psi_k = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 + c_5 \psi_5 \quad (2.6)$$

1 və 2 limit quruluşları bir-birinin güzgü əksi olduğundan, 3-5 limit quruluşları isə bir-birindən molekulun mərkəzindən keçən və molekul müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında müəyyən bucaq qədər dönmə ilə fərqləndiyindən (2.6)-da $c_1=c_2$ və $c_3=c_4=c_5$ yazmaq olar.

$$\psi = c_1(\psi_1 + \psi_2) + c_3(\psi_3 + \psi_4 + \psi_5)$$

c_1 və c_3 naməlum əmsallarını tapmaq üçün isə (2.4) və (2.5)-ə əsasən alınan iki tənlikdən ibarət olan sistemi həll etmək lazımdır.

Çoxatomlu molekullar üçün VR metodunu tətbiq etməklə hesablamaların aparılması böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşır. Buna səbəb mürəkkəb molekullar üçün limit quruluşlarının (2.1) Rumer düsturu ilə təyin olunan sayının kəskin artmasıdır. Məsələn, naftalin molekulu (π elektronlarının sayı $2n=10$) üçün limit quruluşlarının sayı 42 olduğu halda antrasen molekulu (π elektronlarının sayı $2n=14$) üçün bu say 429 olur. Belə hallarda hesablamalar xeyli mürəkkəbləşir. VR metodunun tətbiqləri riyazi və hesablama çətinliklərindən başqa, həm də bir sıra prinsipial çətinliklərlə qarşılaşır. Məsələn, VR metodu birelektronlu kimyəvi rabitəni izah etməyə imkan vermir, kimyəvi rabitələrin yaranmasında cütləşməmiş spinə malik olan elektronların nə kimi rol oynadığı bu metoda görə aydın deyildir və s. Buna görə də molekul fizikasında əsasən digər kvantkimyəvi metoddan, yəni molekulyar orbitallar metodundan istifadə olunur.

Molekulyar orbitallar metodu. Molekulyar orbitallar (MO) metodunu 1927-1929-cu illərdə Hund, Malliken və Lennard Cons

təklif etmişlər. Bu metodun əsas ideyası ondan ibarətdir ki, molekulda hər bir elektronun halı uyğun Şredinger tənliyinin həlli olan dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Yəni, MO metoduna görə fərz olunur ki, molekulda elektronlar bu molekulu təşkil edən bütün atomların nüvələrini əhatə edən molekulyar orbitallarda yerləşir. MO metoduna görə:

- molekulda hər bir i -ci elektronun halı molekulyar orbital adlanan bielektronlu u_i dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Birmərkəzli funksiyalar olan atom orbitallarından fərqli olaraq, molekulyar orbitallar çoxmərkəzli olur. Bu onunla əlaqədardır ki, MO adlanan u_i dalğa funksiyası elektrondan molekuldakı atom nüvələrinin hər birinə qədər olan məsafələrdən asılıdır;

- atomda olduğu kimi, molekulda da hər bir molekulyar orbitala uyğun elektron buludundan danışmaq olar;

- hər bir u_i molekulyar orbitalı müəyyən molekulyar kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur ki, bu kvant ədədləri də u_i -yə uyğun olan enerji səviyyəsini və molekulyar orbitalın formasını müəyyən edir;

- hər bir u_i molekulyar orbitalına bir elektron enerji səviyyəsi uyğun gəlir (cırılaşma olan halda bir enerji səviyyəsinə bir neçə müxtəlif MO uyğun gəlir);

- atomda olduğu kimi, molekulda da hər bir elektron m_s spin kvant ədədi və σ spin koordinatı ilə təsvir olunur ki, m_s və σ -nın da hər biri yalnız iki qiymət ala bilər: $m_s = \pm \frac{1}{2}$, $\sigma = \pm \frac{1}{2}$;

- spini də nəzərə almaqla elektronun molekulda halını təsvir edən dalğa funksiyası molekulyar spin orbitalı (MSO) adlanır. Spin-orbital qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmadıqda molekulyar spin-orbitalı elektronun fəza koordinatından asılı u_i molekulyar orbitalı ilə $U_{m_s}(\sigma)$ spin funksiyasının hasili kimi götürülür. Molekulyar spin orbitalları bilərək molekulun tam elektron dalğa funksiyası elektronlar tərəfindən tutulmuş molekulyar spin-orbitallardan düzəldilmiş Sleyter determinantı kimi yazılır.

Molekulyar orbitalları qurmaq üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Lakin molekulyar orbitalların baxılan molekulu təşkil edən atomların bielektronlu dalğa funksiyalarının, yəni atom orbitalla-

rının xətti kombinasiyası şəklində axtarılması üsulu daha geniş istifadə olunur. Bu üsul atom orbitallarının xətti kombinasiyası yaxınlaşmasında molekulyar orbitallar (MO LCAO) metodu adlanır.

Beləliklə, MO LCAO metoduna görə u_i molekulyar orbitalları

$$U_i = \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (2.8)$$

şəklində axtarılır. Burada m - bazis funksiyaları kimi götürülən χ_q orbitallarının sayıdır. Belə hesab olunur ki, χ_q funksiyaları məlumdur. c_{qi} - tapılması tələb olunan naməlum əmsallardır.

§3. Molekullar üçün Xartri-Fok-Rutan metodu

Adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə molekullar üçün Şredinger tənliyinin həlli bir qədər sadələşsə də molekulun kvant-mexaniki hesablanması üçün başqa yaxınlaşmalardan da istifadə etmək lazım gəlir. Belə yaxınlaşmalardan biri Xartri Fok (XF) metoduna əsaslanan sərbəst elektronlar modeli yaxınlaşmasıdır. XF metoduna əsasən çoxelektronlu atom və ya molekul sisteminə sıfırıncı yaxınlaşmada $u(r_\mu)$ potensiallı effektiv sahədə hərəkət edən və bir-birindən asılı olmayan elektronlardan ibarət sistem kimi baxılır. Həmin sahənin simmetriyası baxılan sistemin simmetriyası ilə təyin olunur. Bu yaxınlaşmada atomun və ya molekulun hər bir elektronuna atom spin orbitalı və ya molekulyar spin orbital adlanan birelektronlu dalğa funksiyası uyğun gəlir. Atom və ya molekulyar kvant ədədləri yığımını $\mu = im_s$ kimi işarə etsək, spin-orbitallar iki funksiyanın hasili şəklində ifadə olunur:

$$U_\mu(xyz\sigma) = U_i(\vec{r})U_{m_s}(\sigma), \quad (3.1)$$

burada $U_i(r)$ - spin-orbitalın fəza hissəsi (atom orbitalı və ya molekulyar orbital); $U_{m_s}(\sigma)$ - birelektronlu funksiyanın spin hissəsi;

$m_{s=\pm \frac{1}{2}}$ - spin kvant ədədi, i - qalan kvant ədədləri yığımıdır.

$\sigma = \pm \frac{1}{2}$ - elektronun spin koordinatıdır. Elektronun spin funksiyası aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$U_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s, \sigma} \quad (3.2)$$

Spin funksiyası aşağıdakı ortonormallıq şərtini ödəyir:

$$\sum_{\sigma=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} U_{m_s}(\sigma) U_{m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s} \delta_{m'_s} \quad (3.3)$$

Elektronların seçilməzliyi prinsipinə görə N sayda elektrondan ibarət molekulun tam dalğa funksiyası molekulyar spin-orbitallardan təşkil olunmuş determinant şəklində təsvir olunur:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_{n1}(x_1) & U_{n2}(x_1) & \dots & U_{nN}(x_1) \\ U_{n1}(x_2) & U_{n2}(x_2) & \dots & U_{nN}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{n1}(x_N) & U_{n2}(x_N) & \dots & U_{nN}(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

Dalğa funksiyasının (3.4) şəklində axtarılması ilk dəfə 1929-cu ildə Sleyter tərəfindən təklif olunmuşdur. Ona Sleyter determinantı və ya determinant dalğa funksiyası deyilir. Determinant dalğa funksiyasında n_μ -ilə μ -cü elektronun kvant ədədləri yığını, x_μ - ilə isə həmin elektronun fəza və spin koordinatları yığını işarə edilmişdir. (3.4) funksiyası həm antisimmetriya şərtini, həm də Pauli prinsipini ödəyir. Belə ki, atom və ya molekulda iki qonşu elektronun yerinin dəyişməsi (3.4) determinantında iki sətirin yerinin dəyişməsinə səbəb olur. Determinantın xassələrinə əsasən bu halda (3.4) funksiyası işarəsini dəyişir. Atom və molekulda iki elektronun bütün 4 kvant ədədi eyni olarsa, məsələn, $n_1 = n_2$ olarsa, (3.4) determinant dalğa funksiyasında iki sütun eyni olacaqdır. Determinantın xassəsinə əsasən bu halda $U=0$ olacaqdır, yəni həmin halın ehtimalı sıfır bərabər olacaqdır. Bu da Pauli prinsipidir.

Qeyd edək ki, u_μ molekulyar spin-orbitalları və $u_i(\vec{r})$ molekulyar orbitalları naməlum funksiyalardır. Onların təyin edilməsi üçün uyğun tənliliklər tapılmalıdır. Bu məqsədlə determinant dalğa funksiyası vasitəsilə hesablanan tam elektron enerjisinin minimumluğu şərtindən istifadə olunur:

$$E = \int U^* \hat{H} U d\tau \quad (3.5)$$

Burada $d\tau$ həcm elementində elektronların fəza koordinatları üzrə inteqrallama, spin koordinatları üzrə cəmləmə aparılması nəzərdə tutulur:

$$d\tau = \sum_{\sigma_1 = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} dV_1 \sum_{\sigma_2 = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} dV_2 \dots \sum_{\sigma_N = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} dV_N \quad (3.6)$$

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3.7)$$

sferik koordinatlarda həcm elementidir. (3.5)-də Hamilton operatoru atom vahidlərində ($\hbar = m = e = 1$) aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (3.8)$$

Burada sabit hədd, yəni nüvələrarası kulon itələmə enerjisi nəzərə alınmayıb. (3.5) inteqralı skalyar simmetrik operatorların matris elementlərinin hesablanması teoremini tətbiq etməklə hesablanır:

$$E = \sum_{\mu=1}^N H_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (3.9)$$

Burada aşağıdakı kimi işarələmələr qəbul edilmişdir:

$$H_\mu = \int U_\mu^*(x_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] U_\mu(x_1) d\tau_1 \quad (3.10)$$

$$J_{\mu\nu} = \int U_{\mu}^*(x_1) U_{\nu}^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} U_{\mu}(x_1) U_{\nu}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.11)$$

$$K_{\mu\nu} = \int U_{\mu}^*(x_1) U_{\nu}^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} U_{\nu}(x_1) U_{\mu}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.12)$$

burada $\mu = im_s$ və $\nu = jm'_s$ ilə kvant ədədləri yığımı, $x_1 \equiv (r_1 \sigma_1)$ və $x_2 \equiv (r_2 \sigma_2)$ ilə elektronların koordinatları yığımı işarə edilmişdir. (3.10)-(3.12) də (3.1)-i nəzərə alıb spin koordinatları üzrə cəmləmə aparsaq alarıq:

$$E = \sum_{\mu} H_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} (J_{ij} - \delta_{m_s m'_s} K_{ij}) \quad (3.13)$$

(3.13) ifadəsi həm qapalı, həm də açıq elektron təbəqəli molekulların tam elektron enerjisini hesablamaq üçün istifadə oluna bilər. Burada

$$H_i = \int U_i^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] U_i(\vec{r}_1) dV_1 \quad (3.14)$$

$$J_{ij} = \int U_i^*(\vec{r}_1) U_j(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} U_i(\vec{r}_1) U_j(\vec{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (3.15)$$

$$K_{ij} = \int U_i^*(\vec{r}_1) U_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} U_i(\vec{r}_2) U_j(\vec{r}_1) dV_1 dV_2 \quad (3.16)$$

işarə edilmişdir. J_{ij} - kəmiyyəti Kulon, K_{ij} - isə mübadilə integralı adlanır. dV_i - i -ci elektronun fəza koordinatları üzrə integrallamanı göstərir.

Qapalı elektron təbəqəli molekul halında m_s və m'_s spin kvant ədədləri üzrə cəmləmə apardıqda tam elektron enerjisi üçün alarıq:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.17)$$

Bu düstur qapalı elektron təbəqəli molekulun tam elektron ener-

jisini naməlum u_i molekulyar orbitalları vasitəsilə hesablamağa imkan verir. Naməlum u_i funksiyalarını təyin etmək üçün $\delta E = 0$ variasiya prinsipindən istifadə edilir. Bu zaman u_i molekulyar orbitalarının ortonormalıq şərtindən və Laqranjın qeyri-müəyyən vuruq metodundan istifadə olunur. Onda aşağıdakı tənliklər sistemi alınır:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] U_i(\vec{r}_1) + \sum_{j=1}^n \left[2 \int \frac{U_j^*(\vec{r}_2) U_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} dV_2 \right] U_i(\vec{r}_1) - \sum_{j=1}^n \int \left[\frac{U_j^*(\vec{r}_2) U_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} dV_2 \right] U_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_i U_i(\vec{r}_1) \quad (3.18)$$

burada $n = \frac{N}{2}$ – elektronlar tərəfindən tutulmuş molekulyar orbitaların sayıdır. Göründüyü kimi (3.18) qeyri-xətti inteqro diferensial tənliklər sistemidir və yalnız kompüterdə təqribi yaxınlaşmalar metodu ilə həll edilə bilər. Müəyyən fiziki yaxınlaşmalar əsasında əvvəlcə U_i funksiyalar sistemi seçilir (molekulyar orbitallar üçün sıfırıncı yaxınlaşma). Bu funksiyalar vasitəsilə (3.18)-dəki inteqrallar hesablanır. Nəticədə (3.18) xətti tənliklər sisteminə çevrilir. Bu tənliklər həll olunaraq birinci yaxınlaşmada $U_i^{(1)}$ molekulyar orbitalları tapılır. $U_i^{(1)}$ -lər vasitəsilə (3.18)-dəki inteqrallar yenidən hesablanır və ikinci yaxınlaşmada molekulyar orbitalları hesablamaq üçün tənliklər qurulur və s. Bu proses öz-özünə qərarlaşma alınana qədər davam etdirilir. Müəyyən mərhələdə alınan nəticələr bundan əvvəlki mərhələdə alınmış nəticələrlə tələb olunan dəqiqliklə uyğun gəldikdə hesablama prosesi dayandırılır və deyirlər ki, iterasiya yığılmışdır, yəni öz-özünə qərarlaşma alınmışdır. Ona görə də XF tənliklərinin belə həll üsulu Xarti-Fokun öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu adlanır. (3.18) tənlikləri molekullar üçün ümumiləşmiş XF tənlikləridir. Bu tənliklər U_i naməlum funksiyalarının ədədi qiymətlərini təqribi hesablamağa imkan verir. Lakin molekulların müxtəlif

xassələrini hesablayarkən molekulyar orbitalların analitik ifadəsi tələb olunur. Bu mürəkkəbliyi aradan qaldırmaq üçün Rutan 1951-ci ildə

$$\hat{F}U_i = \varepsilon_i U_i \quad (3.19)$$

kimi yazıla bilən (3.18) XF tənliklərinin həll olan U_i naməlum molekulyar orbitallarını baxılan molekulu təşkil edən atomların birelektronlu χ_q dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində götürməyi təklif etdi. Bu yaxınlaşma atom orbitallarının xətti kombinasiyası yaxınlaşmasında molekulyar orbitallar metodu adlanır və qısaca olaraq MO LCAO kimi yazılır. (3.19)-da $\hat{F}$ Fok operatorudur. Beləliklə, MO LCAO yaxınlaşmasına əsasən U_i molekulyar orbitalları (2.8) şəklində axtarılır. Bu zaman fərz olunur ki, χ_q bazis funksiyaları məlumdur və (2.8) ifadəsində yalnız c_{qi} naməlum əmsalları tapılmalıdır. Bu məqsədlə (2.8)-i (3.19)-da yazaraq:

$$\sum_{q=1}^m c_{qi} \hat{F} \chi_q = \varepsilon_i \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (3.20)$$

(3.20)-i sol tərəfdən χ_p^* -ya vursaq və bütün fəza üzrə integrallasaq

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad (3.21)$$

alırıq. $i=1,2,\dots, n=\frac{N}{2}$ molekulyar orbitalların n sayı ilə atom orbitallarının m sayı $m \geq n$ münasibətində ola bilər. (3.21)-də S_{pq} kəmiyyətləri χ_p və χ_q atom orbitalları arasında örtmə integrallarıdır:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (3.22)$$

$$F_{pq} = \int \chi_p^*(1) \hat{F}(1) \chi_p(1) dV_1 = f_{pq} + \sum_{jrs} c_{rj}^* c_{sj} (2J_{prqs} - J_{prsq}) \quad (3.23)$$

$$f_{pq} = \int \chi_p^*(1) \hat{f}(1) \chi_p(1) dV_1 = \int \chi_p^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{a1}} \right] \chi_p(1) dV_1 \quad (3.24)$$

$$J_{prqs} = \int \chi_p^*(1) \chi_r^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_q(1) \chi_s(2) dV_1 dV_2 \quad (3.25)$$

işarə edilmişdir. (3.21) ifadəsi qapalı təbəqəli molekullar üçün Xartri-Fok-Rutan və ya sadəcə olaraq Rutan tənlikləri adlanır.

Açıq elektron təqəli molekullar üçün XFR tənlikləri formaca (3.21)-ya bənzəyir. Lakin bu halda tənliklərə müəyyən əmsallar daxil olur:

$$\sum_{q=1}^m (F_{i,pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad (p = \overline{1, m}) \quad (3.26)$$

burada

$$F_{i,pq} = g_i f_{pq} + \sum_{jklrs} c_{rk}^* c_{sl} (2A_{ij,kl} J_{prqs} - B_{ij,kl} J_{prsq}) \quad (3.27)$$

işarə edilmişdir. (3.27) ifadəsi açıq elektron təbəqələri olan molekullar üçün XFR tənlikləri adlanır. g_i , $A_{ij,kl}$ və $B_{ij,kl}$ kəmiyyətləri hər bir molekul üçün fərdi qaydada hesablanmalıdır. J_{prqs} - kəmiyyətləri (3.25) düsturları əsasında hesablanır. Beləliklə, MO LCAO metodundan istifadə etdikdə (2.8)-ə daxil olan c_{qi} naməlum əmsallarını tapmaq məqsədilə molekullar üçün qeyri-xətti bircinsli cəbri tənliklər sistemi olan XFR tənliklərini həll etmək lazımdır. Bu zaman (2.8)-ə daxil olan χ_q bazis funksiyaları məlum hesab olunur və ona görə də bu tənliklərə daxil olan f_{pq} , J_{pqrs} və J_{prsq} matris elementlərinin ədədi qiymətlərinin də məlum olduğu fərz edilir. (3.21) tənlikləri qeyri-xətti bircins tənliklər sistemidir. Belə ki, c_{qi} namə-

lum kəmiyyətlərinin əmsalları olan F_{pq} -lər (3.23) düsturuna əsasən c_{qi} -lərdən asılıdır. Bu tip tənliklər ardıcıl yaxınlaşmalar metodu tətbiq olunmaqla həll olunur. Metodun sxematik təsviri, məsələn, (3.21) tənliklər sistemi üçün aşağıdakı kimidir: baxılan molekulun həndəsi xüsusiyyətləri nəzərə alınmaqla c_{qi} əmsalları üçün ilkin $c_{qi}^{(0)}$ ədədi qiymətləri seçilir və bu qiymətlərdən istifadə edərək (3.23)-ə əsasən $F_{pq}^{(0)}$ matris elementlərinin ədədi qiymətləri hesablanır. Nəticədə yeni

$$\sum_{q=1}^m \left(F_{pq}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} S_{pq} \right) c_{qi}^{(1)} = 0 \quad (3.28)$$

xətti bircinsli tənliklər sistemi alınır ki, bu sistemi də həll edərək növbəti yaxınlaşmada $c_{qi}^{(1)}$ əmsallarını tapmaq olar. Məlumdur ki, (3.28) xətti bircinsli tənliklər sisteminin sıfırdan fərqli həllinin olması üçün məchulların əmsallarından düzəlmiş determinant sıfıra bərabər olmalıdır:

$$\det \left(F_{pq}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} S_{pq} \right) = 0 \quad (3.29)$$

Şərtə görə, $F_{pq}^{(0)}$ və S_{pq} kəmiyyətlərinin ədədi qiymətləri məlum olduğundan (3.29) $\varepsilon_i^{(0)}$ -a nəzərən m dərəcəli cəbri tənliklərdir. (3.29) əsri və ya xarakteristik tənliklər sistemi adlanır. (3.29)-u həll edərək m sayda $\varepsilon_1^{(0)}, \varepsilon_1^{(0)}, \dots, \varepsilon_m^{(0)}$ kökləri tapılır. Bu köklərdən hər birini (3.28)-də yazdıqda alınan xətti bircinsli tənliklər sisteminin həlli qeyri-trivial olacaqdır, yəni $c_{qi}^{(1)}$ -lərin içərisində sıfırdan fərqli əmsallar olacaqdır. Aydındır ki, xətti bircinsli tənliklər sistemi ümumi sabit vuruq dəqiqliyi ilə həll edilir. Beləliklə, hər bir $\varepsilon_i^{(0)}$ üçün (3.28) tənliklər sistemini həll edərək tapılmış $c_{qi}^{(1)}$ əmsalları

çoxluğunu (2.8)-də yazaraq uyğun $U_i^{(1)}$ molekulyar orbitalı tapılır:

$$\varepsilon_i^{(0)} \rightarrow U_i^{(1)} = \sum_{q=1}^m c_{qi}^{(1)} \chi_i \quad (i = \overline{1, n}) \quad (3.30)$$

Bu $U_i^{(1)}$ molekulyar orbitalından $U_\mu^{(1)} = U_i^{(1)} U_m$ molekulyar spin orbitalları və sonra da molekulun $U^{(1)}$ determinant dalğa funksiyası qurulur. Bu qayda ilə birinci yaxınlaşmada dalğa funksiyası tapılmış olur. İkinci yaxınlaşmanı tapmaq üçün $C_{qi}^{(1)}$ -lərdən istifadə edərək $F_{pq}^{(1)}$ matris elementləri hesablanır və sonra ikinci yaxınlaşmada $C_{qi}^{(2)}$ -ləri tapmaq üçün

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq}^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)} S_{pq}) C_{pq}^{(2)} = 0 \quad (3.31)$$

xətti bircinsli tənliklər sistemi həll edilir və s. Bu proses öz-özünə qərarlaşma alınana qədər davam edilir. XFR metodunun müvəffəqiyyət dərəcəsi əsasən (2.8) xətti kombinasiyalarını qurarkən hansı χ_q bazis funksiyaları seçilməsindən və bu bazisin ölçüsündən asılı olur. XFR tənliklərinin həlli elə bir riyazi çətinlik törətmir. Lakin bu tənliklərin həlli zamanı meydana çıxan və (3.22), (3.24) və (3.25) düsturları ilə müəyyən olunan inteqralları hesablanması olduqca böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə əlaqədardır. Bu inteqrallar həm də molekulaların tam elektron enerjisini XFR metodu ilə hesablayarkən meydana çıxır.

§4. Xartri-Fok-Rutan tənliklərinə daxil olan çoxmərkəzli inteqralların təsnifatı

Molekullar üçün Xartri-Fok-Rutan (XFR) tənliklərini öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu ilə həll edərkən belə hesab olunur ki, bu tənliklərə daxil olan inteqralların ədədi qiymətləri məlumdur. Bu inteqrallar ümumi halda (3.22), (3.24) və (3.25) düsturları ilə

müəyyən olunurlar. Onlar iterasiya prosesindən asılı olmayaraq bir dəfə hesablanır. İnteqralların qiyməti kompyuterin yaddaşına yazılaraq bütün iterasiya proseslərində istifadə olunur. S_{pq} , f_{pq} və J_{pqqs} inteqralları XFR tənliklərinin çoxmərkəzli inteqralları adlanır.

Bu ad onunla əlaqədardır ki, həmin inteqrallarda inteqralaltı funksiyalar bir neçə mərkəzdən, atom nüvələrindən olan məsafələrdən asılıdır. Bu da öz növbəsində molekulyar orbitalin çoxmərkəzli olmasının nəticəsidir.

Molekullar üçün XFR tənliklərinə və həm də molekulun tam elektron enerjisinin ifadələrinə müxtəlif növ çoxmərkəzli inteqrallar daxildir. Bu inteqralların təsnifatını verərkən bazis atom orbitalarının kompleks deyil, həqiqi funksiyalar olduğunu fərz olunur və onlar üçün

$$\chi_q(\vec{r}_i) = \chi_{n_q \ell_q m_q}(\vec{r}_i) = \chi_q(i) = (n_q \ell_q m_q) \quad (4.1)$$

kimi işarələmələrdən istifadə olunacaqdır. Burada $\vec{r}_i$ - i -ci elektronun molekulda q atomunun nüvəsinə nəzərən radius vektoru, $n_q \ell_q m_q$ - q atomundan bazis funksiyası kimi götürülmüş atom orbitalını xarakterizə edən baş, orbital və maqnit kvant ədədləridir. Beləliklə, molekullar üçün XFR tənliklərinə və tam elektron enerjisinin ifadəsinə aşağıdakı kimi çoxmərkəzli inteqrallar daxildir:

1. Birmərkəzli birelektronlu inteqrallar:

a) örtmə inteqralları

$$(n\ell m | n'\ell' m') = \int \chi(1) \chi'(1) dv_1 \quad (4.2)$$

b) kinetik enerji inteqralları

$$(n\ell m | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 | n'\ell' m') = \int \chi(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi'(1) dv_1 \quad (4.3)$$

c) nüvəyə cazibə inteqralları

$$(n\ell m | \frac{1}{r_1} | n'\ell' m') = \int \chi(1) \frac{1}{r_1} \chi'(1) dv_1 \quad (4.4)$$

2. Birmərkəzli ikielektronlu inteqrallar:

$$\left[(n_1 \ell_1 m_1)(n_2 \ell_2 m_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_1 \ell'_1 m'_1)(n'_2 \ell'_2 m'_2) \right] = \int \chi_1(1) \chi_2(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_1(1) \chi'_2(2) dv_1 dv_2 \quad (4.5)$$

3. İkimərkəzli bielektronlu inteqrallar:

a) örtmə inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a | n_b \ell_b m_b) = \int \chi_a(1) \chi_b(1) dv_1 \quad (4.6)$$

b) kinetik enerji inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 | n_b \ell_b m_b) = \int \chi_a(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi_b(1) dv_1 \quad (4.7)$$

c) nüvəyə cazibə inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a | \frac{1}{r_{rb}} | n_b \ell_b m_b) = \int \chi_a(1) \frac{1}{r_{b1}} \chi_b(1) dv_1 \quad (4.8)$$

$$(n_a \ell_a m_a | \frac{1}{r_b} | n'_a \ell'_a m'_a) = \int \chi_a(1) \frac{1}{r_{b1}} \chi'_a(1) dv_1 \quad (4.9)$$

4. İkimərkəzli ikielektronlu inteqrallar:

a) Kulon inteqralları

$$\left[(n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n_b \ell_b m_b)(n'_b \ell'_b m'_b) \right] = \int \chi_a(1) \chi'_a(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1) \chi'_b(2) dv_1 dv_2 \quad (4.10)$$

b) hibrid inteqralları

$$\left[(n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_a \ell'_a m'_a)(n_b \ell_b m_b) \right] = \int \chi_a(1) \chi'_a(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(1) \chi_b(2) dv_1 dv_2 \quad (4.11)$$

c) mübadilə inteqralları

$$\left[(n_a \ell_a m_a)(n_b \ell_b m_b) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_a \ell'_a m'_a)(n'_b \ell'_b m'_b) \right] = \int \chi_a(1) \chi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(1) \chi'_b(2) dv_1 dv_2 \quad (4.12)$$

5. Üçmərkəzli bielektronlu inteqrallar:

nüvəyə cazibə inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a | \frac{1}{r_b} | n_c \ell_c m_c) = \int \chi_a(1) \frac{1}{r_b} \chi_c(1) dv_1 \quad (4.13)$$

6. Üçmərkəzli ikielektronlu inteqrallar:

a) hibrid inteqralları

$$\left[(n_a \ell_a m_a)(n_c \ell_c m_c) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_a \ell'_a m'_a)(n'_c \ell'_c m'_c) \right] = \int \chi_a(1) \chi_c(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(1) \chi'_c(2) dv_1 dv_2 \quad (4.14)$$

b) mübadilə integralları

$$\left[(n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n_b \ell_b m_b)(n_d \ell_d m_d) \right] = \int \chi_a(1) \chi'_a(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1) \chi_d(2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad (4.15)$$

7. Dördmərkəzli integrallar

$$\left[(n_a \ell_a m_a)(n_c \ell_c m_c) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n_b \ell_b m_b)(n_d \ell_d m_d) \right] = \int \chi_a(1) \chi_c(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1) \chi_d(2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad (4.16)$$

Qeyd edək ki, baxılan molekulun fiziki parametrlərinin kvant-mexaniki orta qiymətləri uyğun operatorun bu molekulun determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə hesablanmış

$$\langle U | \hat{M} | V \rangle = \int U^* \hat{M} V d\tau \quad (4.17)$$

matris elementləri ilə ifadə oluna bilər. Burada integrallama dalğa funksiyasının bütün dəyişənləri üzrə (fəza koordinatları üzrə integrallama, spin koordinatları üzrə cəmləmə) aparılır. (4.17) integrallarını hesablamaq üçün hissəciklərin yerdəyişmələrinə görə simmetrik olan skalyar operatorların matris elementlərinin determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə hesablanması haqqında teoremdən istifadə edilir. Onda (4.17) baxılan molekul üçün XFR tənliklərinin həllindən alınan c_{qi} əmsalları və $\hat{M}$ operatorunun χ_q atom orbitalları bazisində matris elementləri (bunlar da çoxmərkəzli integrallardır) vasitəsilə ifadə olunur. Bu matris elementlərini və (4.2)–(4.16) integrallarını hesablamaq üçün aydındır ki, χ_q bazis funksiyalarını bilmək lazımdır.

§5. Birləşmiş normalanmış Lejandr funksiyaları

Məlumdur ki, hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyinin θ sferik bucaqdan asılı hissəsi riyaziyyatdan məlum olan Lejandr tənliyi ilə ifadə olunur. Həmin tənliyin forması aşağıdakı kimidir:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dN}{d\theta} \right) + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) N = 0 \quad (5.1)$$

burada $\alpha = \frac{M^2}{\hbar^2}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h - Plank sabiti, M^2 - zərrəciyin impuls momentinin kvadratı, m - zərrəciyin kütləsidir. Burada $x = \cos \theta$ əvəzləməsini aparaq. Onda $\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$ alırıq. Nəticədə (5.1) tənliyi aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\frac{1}{\sin \theta} \left(-\sin \theta \frac{d}{dx} \right) \left[\sin \theta \left(-\sin \theta \frac{dN}{dx} \right) \right] + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) N = 0 \quad (5.2)$$

(5.2)-də bəzi sadələşmələr apararaq

$$\frac{d}{dx} \left[\sin^2 \theta \frac{dN}{dx} \right] + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) N = 0$$

tənliyini alırıq. Bu tənlikdə isə $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - x^2$ əvəz etsək

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dN}{dx} \right] + \left(\alpha - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) N = 0 \quad (5.3)$$

alırıq. (5.3) tənliyi Lejandr tənliyi adlanır. $\alpha = l(l+1)$ kimi seçiləndə ($l = 0, 1, 2, \dots$) (5.3) tənliyinin həlli $N_{l|m}(x)$ birləşmiş Lejandr polinomu olur:

$$N_{l|m}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{\ell+|m|} (x^2 - 1)^\ell}{dx^{\ell+|m|}} \quad (5.4)$$

burada $|x| \leq 1$ və $|m| \leq l$.

Atom və molekulların kvantmexaniki hesablanması zamanı çox zaman aşağıdakı kimi təyin olunan birləşmiş normalanmış Lejandr polinomlarından istifadə olunur:

$$N_{\ell|m|}(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{\ell+|m|}(x^2-1)^\ell}{dx^{\ell+|m|}} = \quad (5.5)$$

$$= \frac{1}{2^\ell} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{k=0}^{E\left(\frac{\ell-|m|}{2}\right)} \frac{(-1)^k (2\ell-2k)!}{k! (\ell-k)! (\ell-|m|-2k)!} x^{\ell-|m|-2k}$$

burada $|x| \leq 1$ və $|m| \leq l$, $E\left(\frac{l-|m|}{2}\right)$ kəmiyyəti $\frac{l-|m|}{2}$ kəsrinin tam hissəsinə bərabərdir və aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$E\left(\frac{l-|m|}{2}\right) = \frac{l-|m|}{2} + \frac{1}{4} [(-1)^{l-|m|} - 1].$$

(5.5) düsturundan istifadə edərək $l=0, 1, 2, 3$ və $m=0, 1, 2, 3$ qiymətləri üçün birləşmiş normalanmış Lejandr funksiyalarının ifadələrini tapaq:

$l=0$ və $m=0$

$$N_{00}(x) = \frac{1}{2^0} \sqrt{\frac{(2 \cdot 0 + 1)(0 - |0|)!}{2(0 + |0|)!}} (1-x^2)^{\frac{|0|}{2}} \sum_{k=0}^{E\left(\frac{0-|0|}{2}\right)} \frac{(-1)^k (2 \cdot 0 - 2 \cdot k)!}{k! (0-k)! (0-|0|-2 \cdot k)!} x^{0-|0|-2k} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Beləliklə, } N_{00}(x) = \sqrt{\frac{1}{2}}.$$

$l=1$ və $m=0$

$$N_{10}(x) = \frac{1}{2^1} \sqrt{\frac{(2 \cdot 1 + 1)(1 - |0|)!}{2(1 + |0|)!}} (1-x^2)^{\frac{|0|}{2}} \sum_{k=0}^{E\left(\frac{1-|0|}{2}\right)} \frac{(-1)^k (2 \cdot 1 - 2k)!}{k! (1-k)! (1-|0|-2k)!} x^{1-|0|-2k} =$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot 2 \cdot x = \sqrt{\frac{3}{2}} x$$

$$\text{Beləliklə, } N_{10}(x) = \sqrt{\frac{3}{2}} x \text{ alarıq.}$$

$l=2$ və $m=0$

$$\begin{aligned}
N_{20}(x) &= \frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{(2 \cdot 2 + 1)(2 - |0|)!}{2(2 + |0|)!}} (1 - x^2)^{\frac{|0|}{2}} \sum_{k=0}^E \left(\frac{2 - |0|}{2} \right) \frac{(-1)^k (2 \cdot 2 - 2k)!}{k! (2 - k)! (2 - |0| - 2k)!} x^{2 - |0| - 2k} = \\
&= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2}} \left(\frac{1 \cdot 4!}{0! 2! 2!} x^2 - \frac{2!}{1! 1! 0!} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2}} (6x^2 - 2) = \sqrt{\frac{5}{8}} (3x^2 - 1) \\
N_{20}(x) &= \sqrt{\frac{5}{8}} (3x^2 - 1)
\end{aligned}$$

$$l = 3 \text{ və } m = 0$$

$$\begin{aligned}
N_{30}(x) &= \frac{1}{2^3} \sqrt{\frac{(2 \cdot 3 + 1)(3 - |0|)!}{2(3 + |0|)!}} (1 - x^2)^{\frac{|0|}{2}} \sum_{k=0}^E \left(\frac{3 - |0|}{2} \right) \frac{(-1)^k (2 \cdot 3 - 2k)!}{k! (3 - k)! (3 - |0| - 2k)!} x^{3 - |0| - 2k} = \\
&= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{7}{2}} \left(\frac{6!}{3! 3!} x^3 - \frac{4!}{1! 2! 1!} x \right) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{7}{2}} (20x^3 - 12x) = \sqrt{\frac{7}{8}} (5x^3 - 3x) = \sqrt{\frac{63}{8}} \left(\frac{5}{3} x^3 - x \right) \\
N_{30}(x) &= \sqrt{\frac{63}{8}} \left(\frac{5}{3} x^3 - x \right)
\end{aligned}$$

(5.5) düsturundan istifadə edərək aşağıdakıları da hesablamaq olar:

$$l = 1 \text{ və } m = 1, N_{11}(x) = \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - x^2)^{1/2}$$

$$\begin{aligned}
N_{11}(x) &= \frac{1}{2^1} \sqrt{\frac{(2 \cdot 1 + 1)(1 - |1|)!}{2(1 + |1|)!}} (1 - x^2)^{\frac{|1|}{2}} \sum_{k=0}^E \left(\frac{1 - |1|}{2} \right) \frac{(-1)^k (2 \cdot 1 - 2k)!}{k! (1 - k)! (1 - |1| - 2k)!} x^{1 - |1| - 2k} = \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (1 - x^2)^{\frac{1}{2}} \sum_{k=0}^0 \frac{(-1)^k (2 \cdot 1 - 2k)!}{k! (1 - k)! (1 - |1| - 2k)!} x^{1 - |1| - 2k} = \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (1 - x^2)^{\frac{1}{2}} \frac{(-1)^0 (2 \cdot 1 - 0)!}{0! (1 - 0)! (0)!} x^0 = \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - x^2)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

$$N_{11}(x) = \frac{\sqrt{3}}{2} (1-x^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$l=2 \quad \forall m=1, \quad N_{21}(x) = \sqrt{\frac{15}{4}} x (1-x^2)^{1/2}$$

$$N_{21}(x) = \frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{2 \cdot 2 + 1}{2} \frac{(2-|1|)!}{(2+|1|)!}} (1-x^2)^{\frac{|1|}{2}} \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{2-|1|}{2} \rfloor} \frac{(-1)^k (2\ell-2k)!}{k! (\ell-k)! (\ell-|m|-2k)!} x^{\ell-|m|-2k} =$$

$$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5 \cdot 1!}{2 \cdot 3!}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \frac{4!}{2!} x = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5 \cdot 1}{2 \cdot 3!}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} 3 \cdot 4 \cdot x = \sqrt{\frac{5 \cdot 1}{2 \cdot 2 \cdot 3}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} 3 \cdot x =$$

$$= \sqrt{\frac{15}{4}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \cdot x$$

$$N_{21}(x) = \sqrt{\frac{15}{4}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \cdot x$$

$$l=2 \quad \forall m=2,$$

$$N_{22}(x) = \sqrt{\frac{15}{16}} (1-x^2)$$

$$N_{22}(x) = \frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{2 \cdot 2 + 1}{2} \frac{(2-|2|)!}{(2+|2|)!}} (1-x^2)^{\frac{|2|}{2}} \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{2-|2|}{2} \rfloor} \frac{(-1)^k (2\ell-2k)!}{k! (\ell-k)! (\ell-|m|-2k)!} x^{\ell-|m|-2k} =$$

$$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5 \cdot 0!}{2 \cdot 4!}} (1-x^2) \frac{4!}{2!} x^{2-2-0} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5 \cdot 1}{2 \cdot 4!}} (1-x^2) \frac{4!}{2!} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5 \cdot 4!}{2}} (1-x^2) = \sqrt{\frac{15}{16}} (1-x^2)$$

$$N_{22}(x) = \sqrt{\frac{15}{16}} (1-x^2)$$

$$l=3 \quad \forall m=1, \quad N_{31}(x) = \sqrt{\frac{21}{32}} (1-x^2)^{1/2} (5x^2-1)$$

$$N_{31}(x) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{7}{24}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{6!}{3!2!} x^2 - \frac{4!}{2} x^0 \right) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{7}{24}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \cdot 60 \cdot (5x^2 - 1) =$$

$$= \sqrt{\frac{21}{32}} \cdot (5x^2 - 1)$$

$$N_{31}(x) = \sqrt{\frac{21}{32}} \cdot (5x^2 - 1).$$

$$l=3 \text{ və } m=2, N_{32}(x) = \sqrt{\frac{105}{16}} (1-x^2)x$$

$$l=3 \text{ və } m=3, N_{33}(x) = \sqrt{\frac{35}{32}} (1-x^2)^{3/2}$$

Göstərmək olar ki, birləşmiş normallanmış Lejandr funksiyaları aşağıdakı ortonormallıq şərtini ödəyirlər:

$$\int_{-1}^1 N_{l|m}(x) N_{l'|m'}(x) dx = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$\text{Bunun üçün } \int_{-1}^1 N_{00}(x) N_{00}(x) dx = 1 \quad \text{və} \quad \int_{-1}^1 N_{00}(x) N_{10}(x) dx = 0$$

münasibətlərinin doğruluqlarını yoxlamaqla kifayətlənək:

$$\int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} dx = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx = \frac{1}{2} x \Big|_{-1}^1 = \frac{1}{2} (1+1) = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1,$$

$$\int_{-1}^1 N_{00}(x) N_{10}(x) dx = \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} x dx = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 x dx = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{x^2}{2} \Big|_{-1}^1 = 0.$$

Birləşmiş normallaşmış Lejandr funksiyalarının bəzi qiymətləri

$$\begin{aligned}
 N_{00}(\cos \theta) &= \frac{1}{\sqrt{2}} & N_{10}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \\
 N_{11}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta & N_{20}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 N_{21}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \sin \theta & N_{22}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta \\
 N_{30}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{63}{8}} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right) \\
 N_{31}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{21}{32}} (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \theta \\
 N_{32}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \theta \cos \theta & N_{33}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3 \theta
 \end{aligned}$$

§6. Kompleks və həqiqi Sleyter funksiyaları

Məlumdur ki, XFR tənliliklərini həll etmək, eləcə də molekulların tam elektron enerjisi hesablaması üçün baxılan molekulu təşkil edən atomların birləşən elektronlu dalğa funksiyalarını, yəni atom orbitallarını bilmək lazımdır. Atomların dalğa funksiyalarını tapmaq üçün müasir dövrdə ən dəqiq sayılan metod Xartri-Fokun (XF) öz-özünə qərarlaşmış sahə metodudur. Bu metodun əsas ideyası ondan ibarətdir ki, atomda hər bir elektron nüvənin digər elektronlar tərəfindən ekranlaşdırılmış orta Kulon sahəsində hərəkət edir. XF metodu ilə atomlar üçün birləşən elektronlu dalğa funksiyalarının yalnız ədədi qiymətləri cədvəllər şəklində alınır. Ona görə molekulların xassələrini XFR metodu ilə öyrənərkən bu ədədlərdən xətti kombinasiyalar qurmaq üçün praktikada istifadə etmək əlverişli olmur. Bu səbəbdən də atom orbitalları üçün analitik ifadələr tapılması zərurəti meydana çıxır. Müasir dövrdə molekulların XFR metodu ilə hesablanmasında bazis funksiyaları kimi Sleyter atom orbitallarının

dan geniş istifadə olunur.

Sleyter müəyyən etmişdir ki, atom və molekulların kvantmexaniki hesablanması üçün yararlı olan birelektronlu atom orbitallarını hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyinin həllindən alınan dalğa funksiyalarına əsasən qurmaq məqsədəuyğundur. Sleyter fərz etmişdir ki, atomda hər bir elektron nüvənin digər elektronlar tərəfindən ekranlaşdırılmış $Z - \gamma$ effektiv yükünün yaratdığı mərkəzi sahədə hərəkət edir. Burada Z -atom vahidləri ilə nüvənin yükü, γ - nüvənin sahəsinin digər elektronlar tərəfindən ekranlaşmasını xarakterizə edən ekranlaşma sabitidir. Sleyter müəyyən etmişdir ki, atom xarakteristikalarını hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyaları vasitəsilə öyrənərkən bu funksiyaların radial hissəsində r -in ən böyük üstü olan hədd (r^{n-1}) əsas rol oynayır. Ona görə də atomun təqribi birelektronlu dalğa funksiyasının radial hissəsini

$$R_n(\xi, r) = A_n(\xi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (6.1)$$

şəklində axtarmaq olar. Burada $A_n(\xi)$ vuruğu $R_n(\xi, r)$ radial funksiyalarının

$$\int_0^\infty R_n^2(\xi, r) r^2 dr = 1 \quad (6.2)$$

normallıq şərtindən tapılır.

$$A_n(\xi) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (6.3)$$

(6.3) düsturunu alarkən aşağıdakı məlum münasibətdən istifadə edilmişdir:

$$\int_0^\infty x^n e^{-px} dx = \frac{n!}{p^{n+1}}, \quad n \geq 0, \quad p > 0 \quad (6.4)$$

ξ - eksponensial parametr adlanır və aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi = \frac{Z - \gamma}{n^*} \quad (6.5)$$

n^* - effektiv baş kvant ədədidir. n baş kvant ədədinin aldığı qiymətlərə uyğun olaraq n^* aşağıdakı kimi tapılır:

$$\begin{aligned} n &= 1; 2; 3; 4; 5; 6; \dots \\ n^* &= 1; 2; 3; 3,7; 4; 4,2; \dots \end{aligned} \quad (6.6)$$

γ - sabitinin qiyməti Sleyter tərəfindən müəyyən olunmuş yarımempirik qaydalar əsasında tapıla bilər. Çoxlu sayda hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, Sleyter qaydaları yalnız Mendeleyev cədvəlinin ikinci və üçüncü dövr atomları üçün yaxşı ödəyir. Sıra nömrəsi böyük olan atomlar üçün Sleyter qaydalarından istifadə olunması məsləhət görülmür.

Ekranlaşma parametrinin qiymətlərini Sleyter qaydalarından başqa nəzəri olaraq öz-özünə qərarlaşmış sahə metodunun köməyi ilə də tapmaq olar. Bunun üçün ξ kəmiyyətinə variasiya parametri kimi baxılır və onun qiyməti enerjinin minimumluq şərtindən tapılır. Öz-özünə qərarlaşmış sahə metodunda nüvənin yükünün ekranlaşmasına atomun xarici təbəqələrindəki elektronların təsirini də nəzərə almaq mümkündür. Bu zaman əlavə ekranlaşmanın atomun xarici təbəqələrindəki elektronların daxili təbəqələrə nüfuz etməsi nəticəsində yarandığı fərz olunur. Əgər ξ kəmiyyəti öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu ilə tapılmışsa, onda atom orbitalları «ən yaxşı» Sleyter atom orbitalları adlandırılır.

Sleyter atom orbitallarının sferik bucaqlardan asılı hissəsi hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyalarında olduğu kimi sferik funksiyalarla ifadə olunur. Beləliklə, Sleyter atom orbitalları aşağıdakı analitik ifadə ilə təyin olunurlar:

$$\chi_q \equiv \chi_{nlm}(\xi, r, \theta, \varphi) = R_n(\xi, r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.7)$$

Burada $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ kompleks sferik funksiyalardır:

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{\ell|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (6.8)$$

$i = \sqrt{-1}$ xəyali vahiddir və $N_{\ell|m|}(x)$ birləşmiş normalanmış Lejandr funksiyalarıdır. $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ kompleks sferik funksiyaları aşağıdakı ortonormallıq şərtini ödəyirlər:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (6.9)$$

(6.8) düsturundan məlum olur ki, $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ funksiyaları üçün

$$Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = Y_{\ell -m}(\theta, \varphi) \quad (6.10)$$

şərti ödənilir. $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ funksiyaları kompleks sferik funksiyalar olduğundan (6.7) düsturu ilə müəyyən olunan atom orbitalları da kompleks Sleyter atom orbitalları adlanırlar. Lakin atom və molekulların bir çox xassələrini öyrənərkən həqiqi atom orbitallarından istifadə etmək lazım gəlir. $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ kompleks sferik funksiyalarının elə xətti kombinasiyaları qurulur ki, alınmış yeni funksiyalar həqiqi olsunlar:

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{\ell|m|}(\theta, \varphi) + Y_{\ell -|m|}(\theta, \varphi)) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} N_{\ell|m|}(\cos\theta) \cdot \cos|m|\varphi, \quad m > 0 \quad (6.11)$$

$$S_{\ell -|m|}(\theta, \varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{\ell|m|}(\theta, \varphi) - Y_{\ell -|m|}(\theta, \varphi)) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} N_{\ell|m|}(\cos\theta) \cdot \sin|m|\varphi, \quad m < 0 \quad (6.12)$$

$$S_{\ell 0}(\theta, \varphi) = Y_{\ell 0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{\ell 0}(\cos\theta), \quad m = 0 \quad (6.13)$$

(6.11) - (6.13) bərabərliklərini almaq üçün

$$e^{\pm i\alpha} = \cos\alpha \pm i \sin\alpha \quad (6.14)$$

düsturundan istifadə olunmuşdur. (6.11), (6.12) və (6.13) bərabərliklərini bir ifadədə birləşdirmək olar.

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} N_{\ell|m|}(\cos\theta) \begin{cases} \cos|m|\varphi, & m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi, & m < 0 \end{cases} \quad (6.15)$$

Beləliklə, həqiqi Sleyter atom orbitalları aşağıdakı kimi ifadə olunurlar:

$$\chi_{n\ell m}(\xi, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} S_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (6.16)$$

$S_{\ell m}(\theta, \varphi)$ sferik funksiyaları da ortonormallıq şərtini ödəyirlər:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{\ell m}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (6.17)$$

(6.16) Sleyter atom orbitalları isə normallıq şərtini ödəyirlər, lakin ortoqonal deyildirlər:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \chi_{n\ell m}^*(\xi, r, \theta, \varphi) \chi_{n'\ell' m'}(\xi', r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \\ = N_{m'}(1, t) \cdot (n+n')! \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (6.18)$$

burada

$$t = \frac{\xi - \xi'}{\xi + \xi'} \quad (6.19)$$

$$N_{m'}(p, t) = \frac{(1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} p^{n+n'+1} \quad (6.20)$$

işarə edilmişdir. (6.18) inteqralını hesablayarkən (6.15), (6.16), (6.17) ifadələri və (6.4) düsturu nəzərə alınmışdır. (6.16) düsturu ilə təyin olunan Sleyter atom orbitalları $0 \leq r \leq \infty$ intervalında sıfıra bə-

rabər olmur. Halbuki, hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyalarının bu intervalda $n - 1$ sayda sıfırı vardır.

Bundan başqa, hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyalarının radial hissəsində yalnız ən yüksək üstlü hədd Sleyter atom orbitalarında saxlandığından Sleyter funksiyaları atomların xassələrinin bir çox incəliklərini yaxşı əks etdirmir. Məsələn, ns - və np -Sleyter atom orbitalları enerjinin eyni bir qiymətinə uyğun gəlir. Lakin bu çatışmayan cəhətlərinə baxmayaraq Sleyter atom orbitalları nisbətən sadədirlər və $e^{-\xi r}$ eksponensial vuruğunun olması sayəsində onlar atomlarda elektronların halını nisbətən adekvat təsvir edirlər. Məhz buna görə də hal-hazırkı dövrdə Sleyter atom orbitalları atom və molekulların elektron quruluşunu və xassələrini kvant mexanikası metodları ilə tədqiq edərkən fizika baxımından daha məqbul bazis funksiyaları hesab olunurlar. Ona görə də MO LCAO yaxınlaşmasında χ_q bazis funksiyaları kimi Sleyter atom orbitallarının götürülməsi məqsədəuyğundur. Bu zaman XFR tənliklərinə daxil olan çoxmərkəzli integralları Sleyter funksiyaları bazisində hesablamaq lazım gəlir ki, bu da böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşan bir məsələdir.

Kompleks sferik funksiyalarının bəzi qiymətləri

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta ,$$

$$Y_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2\pm1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_{30} = \sqrt{\frac{63}{16\pi}} \left(\frac{5}{3} \cos^2 \theta - \cos \theta \right)$$

$$Y_{3\pm1} = \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{3\pm2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_{3\pm3} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta \cdot e^{\pm 3i\varphi}$$

Həqiqi sferik funksiyalarının bəzi qiymətləri

$$l \quad m \quad S_{lm}(\theta\varphi)$$

$$0 \quad 0 \quad \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$1 \quad 0 \quad \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$1 \quad 1 \quad \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$$

$$1 \quad -1 \quad \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$$

$$2 \quad 0 \quad \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$2 \quad 1 \quad \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin 2\theta \cos \varphi$$

$$2 \quad -1 \quad \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin 2\theta \sin \varphi$$

$$2 \quad 2 \quad \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta \cos 2\varphi$$

$$2 \quad -2 \quad \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta \sin 2\varphi$$

$$3 \quad 0 \quad \sqrt{\frac{63}{16\pi}}\left(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta\right)$$

$$3 \quad 1 \quad \sqrt{\frac{21}{32\pi}}(5\cos^2\theta \sin\theta - \sin\theta)\cos\varphi$$

$$3 \quad -1 \quad \sqrt{\frac{21}{32\pi}}(5\cos^2\theta \sin\theta - \sin\theta)\sin\varphi$$

$$3 \quad 2 \quad \sqrt{\frac{105}{16\pi}}\sin^2\theta \cos\theta \cos 2\varphi$$

$$3 \quad -2 \quad \sqrt{\frac{105}{16\pi}}\sin^2\theta \cos\theta \sin 2\varphi$$

$$3 \quad 3 \quad \sqrt{\frac{35}{32\pi}}\sin^3\theta \cos 3\varphi$$

$$3 \quad -3 \quad \sqrt{\frac{35}{32\pi}}\sin^3\theta \sin 3\varphi$$

§7. Ekranlaşma parametrlərinin Sleyter qaydaları ilə hesablanması

Atom və molekulların kvantmexanik hesablanması zamanı eksponensial parametrlərinin qiymətləri məlum olmalıdır. Eksponensial parametrlərin qiymətləri (6.5) düsturu ilə hesablanır. Burada ξ - eksponensial parametrlər, Z - atomun sıra nömrəsi, γ - ekranlaşma sabitidir.

Hal-hazırda γ - ekranlaşma sabitinin qiymətinin hesablanması üçün əsasən iki metod vardır. Bu metodlardan biri γ - ekranlaşma sabitinin qiymətinin Sleyter tərəfindən müəyyən olunmuş yarım-empirik qaydalar əsasında tapılmasıdır. Sleyter aşağıdakı yarım-empirik qaydaları təklif etmişdir:

1. Atomlarda elektronlar aşağıdakı kimi qruplara bölünürlər: $(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p) \dots$

Eyni bir qrup üçün bütün atom orbitallarının radial hissəsi eynidir;

2. Baxılan qrupdan xaricdə yerləşən qrupların elektronları bu qrup üçün ekranlaşma yaratmırlar;

3. $1s$ qrupunun hər bir elektronu bu qrupun digər elektronu üçün $\gamma = 0,30$ qədər, digər qruplarda isə hər bir elektron bu qrupun digər elektronları üçün $\gamma = 0,35$ qədər ekranlaşma yaradır;

4. $(nsnp)$ qrupunun hər bir elektronu üçün baş kvant ədədi $n-1$ olan qrupun hər bir elektronu $\gamma = 0,85$ qədər, daha dərinə yerləşən qrupların hər bir elektronu isə $\gamma = 1$ qədər ekranlaşma yaradır;

5. (nd) və (nf) qruplarının hər bir elektronu üçün daxili qrupların hər bir elektronu $\gamma = 1$ qədər ekranlaşma yaradır.

Bu qaydalara əsasən γ ekranlaşma sabitlərini hesablamaq üçün aşağıdakı ifadələrdən istifadə etmək olar:

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1),$$

$$\gamma_{2s2p} = 0,85 \cdot N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1),$$

$$\gamma_{3s3p} = 1 \cdot N_{1s} + 0,85 \cdot (N_{2s} + N_{2p}) + 0,35(N_{3s} + N_{3p} - 1), \quad (7.1)$$

$$\gamma_{3d} = 1 \cdot (N_{1s} + N_{2s} + N_{2p} + N_{3s} + N_{3p}) + 0,35(N_{3d} - 1),$$

$$\gamma_{4s4p} = 1 \cdot (N_{1s} + N_{2s} + N_{2p}) + 0,85(N_{3s} + N_{3p} + N_{3d}) + 0,35(N_{4s} + N_{4p} - 1)$$

bu ifadələrdə N_{1s} , N_{2s} , N_{2p} və s. uyğun olaraq $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - və s. təbəqələrdə olan elektronların sayıdır. (7.1) düsturundan istifadə edərək H , He , Li , Be , B , C , N , O , F , Ne atomları üçün ekranlaşma və eksponensial parametrlərinin qiymətlərini hesablayaq:

H atomunun elektron quruluşu $1s^1$ - dir və $N_{1s}=1$. Ekranlaşma parametrlərinin qiyməti

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30 \cdot (1 - 1) = 0$$

eksponensial parametrlərinin qiyməti aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{1 - 0}{1} = 1.$$

He atomunun elektron quruluşu $1s^2$ -dir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$. Ekranlaşma parametrlərinin qiyməti

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30,$$

eksponensial parametrlərinin qiyməti aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{2 - 0,30}{1} = 1,7.$$

Li atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^1$ -dir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı isə

$N_{2s}=1$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s} = 0,85 N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (1 + 0 - 1) = 1,7$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{3 - 0,30}{1} = 2,7; \quad \xi_{2s} = \frac{Z - \gamma_{2s}}{n} = \frac{3 - 1,7}{2} = \frac{1,3}{2} = 0,65.$$

Be atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2$ şəklindədir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı da $N_{2s}=2$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s} = 0,85 N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35(2 + 0 - 1) = 1,7 + 0,35 = 2,05$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{4 - 0,30}{1} = 3,7, \quad \xi_{2s} = \frac{Z - \gamma_{2s}}{n} = \frac{4 - 2,05}{2} = \frac{1,95}{2} = 0,975.$$

B atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^1$ dir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı isə $N_{2s}=2$ və $2p$ də isə $N_{2p}=1$.

Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s2p} = 0,85 N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 1 - 1) = 1,7 + 0,7 = 2,4$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{5 - 0,30}{1} = 4,7, \quad \xi_{2s2p} = \frac{Z - \gamma_{2s2p}}{n} = \frac{5 - 2,4}{2} = \frac{2,6}{2} = 1,3.$$

C atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^2$ dir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı isə $N_{2s}=2$ və $2p$ də isə $N_{2p}=2$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s2p} = 0,85N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 2 - 1) = 1,7 + 1,05 = 2,75$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{6 - 0,30}{1} = 5,7, \quad \xi_{2s2p} = \frac{Z - \gamma_{2s2p}}{n} = \frac{6 - 2,75}{2} = \frac{3,25}{2} = 1,625.$$

N atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^3$ şəklindədir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı isə $N_{2s}=2$ və $2p$ də isə $N_{2p}=3$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s2p} = 0,85N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 3 - 1) = 1,7 + 1,4 = 3,1$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{7 - 0,30}{1} = 6,7, \quad \xi_{2s2p} = \frac{Z - \gamma_{2s2p}}{n} = \frac{7 - 3,1}{2} = \frac{3,9}{2} = 1,95.$$

O atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^4$ şəklindədir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı isə $N_{2s}=2$ və $2p$ də isə $N_{2p}=4$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s2p} = 0,85N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 4 - 1) = 1,7 + 1,75 = 3,45$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesab-

lanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n} = \frac{8 - 0,30}{1} = 7,7, \quad \xi_{2s2p} = \frac{Z - \gamma_{2s2p}}{n} = \frac{7 - 3,45}{2} = \frac{3,9}{2} = 1,775.$$

F atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^5$ kimidir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı isə $N_{2s}=2$ və $2p$ də isə $N_{2p}=5$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s2p} = 0,85N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 5 - 1) = 1,7 + 2,1 = 3,8$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n^*} = \frac{9 - 0,30}{1} = 8,7, \quad \xi_{2s2p} = \frac{Z - \gamma_{2s2p}}{n} = \frac{9 - 3,8}{2} = \frac{5,2}{2} = 2,6.$$

Ne atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^6$ kimidir. $1s$ qrupundakı elektronların sayı $N_{1s}=2$, $2s$ qrupundakı elektronların sayı isə $N_{2s}=2$ və $2p$ də isə $N_{2p}=6$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\gamma_{1s} = 0,30(N_{1s} - 1) = 0,30(2 - 1) = 0,30$$

$$\gamma_{2s2p} = 0,85N_{1s} + 0,35(N_{2s} + N_{2p} - 1) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 6 - 1) = 1,7 + 2,45 = 4,15$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n^*} = \frac{10 - 0,30}{1} = 9,7, \quad \xi_{2s2p} = \frac{Z - \gamma_{2s2p}}{n^*} = \frac{10 - 4,15}{2} = \frac{5,85}{2} = 2,925.$$

H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne və i.a. atomları üçün ekranlaşma və eksponensial parametrlərin Sleyter qaydaları ilə hesablanmış qiymətləri Cədvəl 7.1 və Cədvəl 7.2 verilmişdir:

Cədvəl 7.1

Sıra nömrəsi $1 \leq Z \leq 18$ olan kimyəvi elementlərin atomlarının əsas halı üçün Sleyter qaydalarına əsasən γ_i ekranlaşma sabitinin hesablanmış qiymətləri

Atom \ AO	1s	2s2p	3s3p
H	0		
He	0.30		
Li	0.30	1.7	
Be	0.30	2.05	
B	0.30	2.4	
C	0.30	2.75	
N	0.30	3.1	
O	0.30	3.45	
F	0.30	3.8	
Ne	0.30	4.15	
Na	0.30	4.15	8.8
Mg	0.30	4.15	9.15
Al	0.30	4.15	9.5
Si	0.30	4.15	9.85
P	0.30	4.15	10.2
S	0.30	4.15	10.55
Cl	0.30	4.15	10.9
Ar	0.30	4.15	11.25

Cədvəl 7.2

Sıra nömrəsi $1 \leq Z \leq 18$ olan kimyəvi elementlərin atomlarının əsas halı üçün Sleyter qaydalarına əsasən ξ_i parametrlərinin hesablanmış qiymətləri

Atom \ AO	1s	2s2p	3s3p
H	0.7		
He	1.7		
Li	2.7	0.65	
Be	3.7	0.975	
B	4.7	1.3	
C	5.7	1.625	
N	6.7	1.95	
O	7.7	2.275	
F	8.7	2.6	
Ne	9.7	2.925	

Na	10.7	3.425	0.73
Mg	11.7	3.925	0.95
Al	12.7	4.425	1.16
Si	13.7	4.925	1.35
P	14.7	5.425	1.6
S	15.7	5.925	1.816
Cl	16.7	6.425	2.03
Ar	17.7	6.925	2.25

§8. Ekranlaşma parametrinin Besis düsturu ilə hesablanması

Hesablamalar göstərir ki, Sleyter qaydaları Mendeleyev cədvəlinin yalnız ikinci və üçüncü dövr elementlərinin atomları üçün yaxşı nəticələr verir. Ona görə də Z sıra nömrəsi daha böyük olan atomlar üçün Sleyter qaydalarından istifadə olunması məsləhət görülmür. Buna görə də γ ekranlaşma sabitini ümumi şəkildə təyin etmək üçün Besis tərəfindən aşağıdakı kimi analitik ifadə də təklif olunmuşdur:

$$\gamma_i = \sum_{j \neq i}^N \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} \quad (8.1)$$

burada N - atomda elektronların sayı, n_k və ℓ_k isə k -cı elektronun baş və orbital kvant ədədidir. Atom və molekulların kvantmexaniki hesablanması zamanı eksponensial parametrlərin Besis düsturu ilə hesablanmış qiymətlərindən istifadə olunması məqsədəuyğundur. (8.1) düsturundan istifadə edərək bəzi atomlar üçün ekranlaşma və eksponensial parametrlərinin qiymətlərinin hesablanmasına baxaq:

H atomunun elektron konfigurasiyası $1s^1$ -dir. Ekranlaşma parametrinin qiyməti $\gamma_{1s} = 0$ və eksponensial parametrinin qiyməti aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n^*} = \frac{1 - 0}{1} = 1.$$

He atomunun elektron konfigürasyonu $1s^2$ dir. $1s$ grubundaki elektronların sayısı $N=2$. Ekranlaşma parametresinin değeri:

$$\gamma_{1s} = \sum_{j \neq i}^2 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \left\{ 1 + \left[\frac{3n_2^2 - \ell_2(\ell_2 + 1)}{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = (1 + 1)^{-\frac{3}{2}} = 0,35355339.$$

Ekspansiyal parametresinin değeri ise aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n^*} = \frac{2 - 0,35355339}{1} = 1,64644661.$$

Li atomunun elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^1$ olup, elektronların sayısı $N=3$. Ekranlaşma parametrelerinin değerleri:

$$\gamma_{1s} = \sum_{j \neq i}^3 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= \left\{ 1 + \left[\frac{3n_2^2 - \ell_2(\ell_2 + 1)}{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3n_3^2 - \ell_3(\ell_3 + 1)}{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= (1 + 1)^{-\frac{3}{2}} + (1 + 4)^{-\frac{3}{2}} = 2^{-\frac{3}{2}} + 17^{-\frac{3}{2}} = 0,36782019$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{2s} &= \sum_{j \neq 3}^3 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \\
&= \left\{ 1 + \left[\frac{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)}{3n_3^2 - \ell_3(\ell_3 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3n_2^2 - \ell_2(\ell_2 + 1)}{3n_3^2 - \ell_3(\ell_3 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \\
&= 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot (17/16)^{-3/2} = 1,82615059
\end{aligned}$$

eksponensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n^*} = \frac{3 - 0,36782019}{1} = 2,63217981$$

$$\xi_{2s} = \frac{Z - \gamma_{2s}}{n^*} = \frac{3 - 1,82615059}{2} = 0,58692471.$$

Be atomunun elektron konfigurasiyası $1s^2 2s^2$ kimidir. Elektronların sayı $N=4$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\begin{aligned}
\gamma_{1s} &= \sum_{j \neq 1}^4 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \\
&= \left\{ 1 + \left[\frac{3n_2^2 - \ell_2(\ell_2 + 1)}{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3n_3^2 - \ell_3(\ell_3 + 1)}{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left\{ 1 + \left[\frac{3n_4^2 - \ell_4(\ell_4 + 1)}{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \\
& + 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = (1 + 1)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (1 + 4)^{-\frac{3}{2}} = 2^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (17)^{-\frac{3}{2}} = \\
& = 0,38208699.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{2s} &= \sum_{j \neq 4}^4 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \\
&= \left\{ 1 + \left[\frac{3n_1^2 - \ell_1(\ell_1 + 1)}{3n_4^2 - \ell_4(\ell_4 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3n_2^2 - \ell_2(\ell_2 + 1)}{3n_4^2 - \ell_4(\ell_4 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \\
&+ \left\{ 1 + \left[\frac{3n_3^2 - \ell_3(\ell_3 + 1)}{3n_4^2 - \ell_4(\ell_4 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \\
&+ \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 2 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot (17/16)^{-\frac{3}{2}} + (2)^{-\frac{3}{2}} = 2,1797039.
\end{aligned}$$

Ekspansional parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n^*} = \frac{4 - 0,38208699}{1} = 3,61791301,$$

$$\xi_{2s} = \frac{Z - \gamma_{2s}}{n^*} = \frac{4 - 2,17970398}{2} = 0,91014801.$$

B atomunun elektron konfigurasiyası $1s^2 2s^2 2p^1$ şəklindədir. Elektronların sayı $N=5$. Ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri

$$\begin{aligned}
\gamma_{1s} &= \sum_{j \neq 1}^5 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \\
&+ 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 1(1 + 1)}{3 \cdot 1 - 0(0 + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} =
\end{aligned}$$

$$= (1+1)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (1+16)^{-\frac{3}{2}} = (2)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (17)^{-\frac{3}{2}} + (1+100/9)^{-\frac{3}{2}} = 0,40581297$$

$$\gamma_{2s} = \sum_{j \neq 3}^5 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} +$$

$$+ \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} =$$

$$= 2 \cdot (1+1/16)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot 2^{-\frac{3}{2}} + (1+100/144)^{-\frac{3}{2}} = 2.63308047$$

$$\gamma_{2p} = \sum_{j \neq 5}^5 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} +$$

$$+ 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot (1+9/100)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (1+144/100)^{-\frac{3}{2}} = 2.2822207.$$

Ekspensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{1s} = \frac{Z - \gamma_{1s}}{n^*} = \frac{5 - 0,40581297}{1} = 4.59418703,$$

$$\xi_{2s} = \frac{Z - \gamma_{2p}}{n^*} = \frac{5 - 1,0125495}{2} = 1,18345977,$$

$$\xi_{2p} = \frac{Z - \gamma_{2p}}{n^*} = \frac{5 - 2,28222073}{2} = 1,35888963.$$

C atomunun elektron konfigurasiyası $1s^2 2s^2 2p^2$ -dir. Elektronların sayı $N=2+2+2=6$. $1s$ üçün birinci və ikinci elektronun baş və orbital kvant ədədləri uyğun olaraq $n_1=1$ və $\ell_1=0$, $n_2=1$ və $\ell_2=0$ -dir. $2s$ üçün 3-cü və 4-cü elektronun baş və orbital kvant ədədləri uyğun olaraq $n_3=2$ və $\ell_3=0$, $n_4=2$ və $\ell_4=0$ -dir. $2p$ üçün 5-ci və 6-cı elektronun baş və orbital kvant ədədləri uyğun

olaraq $n_5 = 2$ və $\ell_5 = 1$, $n_6 = 2$ və $\ell_6 = 1$ -dir. $1s$, $2s$ və $2p$ üçün γ_{1s} , γ_{2s} və γ_{2p} ekranlaşma parametrlərinin qiymətlərini hesablayaq:

$$\begin{aligned}\gamma_{1s} &= \sum_{j \neq i}^6 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0+1)}{3 \cdot 1 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \\ &2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)}{3 \cdot 1 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)}{3 \cdot 1 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \\ &= (1+1)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (1+16)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (1+100/9)^{-\frac{3}{2}} = (2)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (17)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (109/9)^{-\frac{3}{2}} = \\ &= 0,43608699\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{2s} &= \sum_{j \neq 3}^6 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \\ &+ \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)}{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \\ &= 2 \cdot (1+1/16)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot 1^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (1+100/144)^{-\frac{3}{2}} = 3,08645696\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{2p} &= \sum_{j \neq 5}^6 \left\{ 1 + \left[\frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 1 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \\ &+ 2 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 0(0+1)}{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} + \left\{ 1 + \left[\frac{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)}{3 \cdot 2^2 - 1(1+1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} = \\ &= 2 \cdot (1+9/100)^{-\frac{3}{2}} + 2 \cdot (1+144/100)^{-\frac{3}{2}} + (1+1)^{-\frac{3}{2}} = 2,63577412.\end{aligned}$$

Ekspensial parametrlərinin qiymətləri isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\xi_{52p} = \frac{Z - \gamma_{2p}}{n^*} = \frac{6 - 2,63577412}{2} = 1,68211294.$$

(8.1) düsturundan istifadə edərək sıra nömrəsi $Z=1, 2, \dots, 103$ olan atomların əsas halı üçün ξ_i parametrlərin qiymətlərinin hesablanması üçün “Nanomaterialların kimyəvi fizikası” kafedrasında proqram hazırlanmışdır. Cədvəl 8.1-də isə sıra nömrəsi $1 \leq Z \leq 36$ olan kimyəvi elementlərin atomlarının əsas halı üçün ξ_i parametrlərin kompüterdə hesablanmış qiymətləri verilmişdir:

```

for j:=1 to nj do

```

```

if j < i then
begin
  af:=1.+sqrt((3*nq[j]*nq[j]-lq[j]*(lq[j]+1))/(3*nq[i]*nq[i]-lq[i]*(lq[i]+1)));
  af:=1./(af*sqrt(af));  sum:=sum+af
end;
  zci[i]:=(Z-sum)/nq[i];
if zci[i] < zz then
begin
  write('      ',zci[i]:13:8); k:=k+1;
  if k mod 3=0 then writeln;
end;
  zz:=zci[i];
end; writeln; readln;
end.

```

Cədvəl 8.1

ξ parametrlərin Besis düsturu ilə kompüterdə hesablanmış qiymətləri

AO Atom	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1.00000							
He	1.64645							
Li	2.63218	0.58692						
Be	3.61791	0.91015						
B	4.59419	1.18346	1.35889					
C	5.57046	1.45677	1.68211					
N	6.54674	1.73008	2.00534					
O	7.52301	2.00340	2.32856					
F	8.49928	2.27671	2.65178					
Ne	9.47556	2.55002	2.97501					
Na	10.47421	3.01652	3.45406	0.85418				
Mg	11.47286	3.48303	3.93311	1.06966				
Al	12.47117	3.94251	4.40750	1.27131	1.38244			
Si	13.46948	4.40200	4.88188	1.47295	1.59793			
P	14.46779	4.86148	5.35627	1.67460	1.81341			
S	15.46610	5.32096	5.83066	1.87625	2.02889			
Cl	16.46441	5.78045	6.30504	2.07789	2.24437			
Ar	17.46272	6.23993	6.77943	2.27954	2.45986			
K	18.46247	6.73280	7.27519	2.57359	2.76033	1.01146		
Ca	19.46223	7.22567	7.77095	2.86765	3.06081	1.17307		
Sc	20.45940	7.66460	8.23121	3.03704	3.24450	1.23082	3.71557	
Ti	21.45657	8.10354	8.69148	3.20643	3.42819	1.28858	3.93105	
V	22.45374	8.54248	9.15174	3.37582	3.61187	1.34634	4.14653	
Cr	23.44833	8.92748	9.57651	3.42055	3.67877	1.30024	4.26563	

<i>Mn</i>	24.44809	9.42035	10.07227	3.71460	3.97925	1.46185	4.57749	
<i>Fe</i>	25.44526	9.85929	10.53254	3.88399	4.16294	1.51961	4.79298	
<i>Co</i>	26.44243	10.29822	10.99280	4.05338	4.34663	1.57737	5.00846	
<i>Ni</i>	27.43960	10.73716	11.45307	4.22277	4.53031	1.63512	5.22394	
<i>Cu</i>	28.43419	11.12217	11.87784	4.26750	4.59721	1.58902	5.34304	
<i>Zn</i>	29.43395	11.61503	12.37560	4.56156	4.89769	1.75064	5.65491	
<i>Ga</i>	30.43367	12.10699	12.86880	4.85165	5.19473	1.90655	5.96436	2.01482
<i>Ge</i>	31.43339	12.59895	13.36401	5.14175	5.49177	2.06246	6.27382	2.17644
<i>As</i>	32.43312	13.09091	13.85922	5.43185	5.78881	2.21838	6.58328	2.33805
<i>Se</i>	33.43284	13.58287	14.35442	5.72195	6.08585	2.37429	6.89274	2.49966
<i>Br</i>	34.43257	14.07482	14.84963	6.01204	6.38289	2.53020	7.20220	2.66187
<i>Kr</i>	35.43229	14.56678	15.34484	6.30214	6.67993	2.68612	7.51166	2.82288

II FƏSİL. AYRILIŞ DÜSTURLARI

§9. Bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki həqiqi sferik funksiyanın hasilinin ayrılışı

XFR tənlirlərinin molekulyar inteqrallarında inteqralları ifadələrdə həm eyni, həm də müxtəlif nöqtələrdə mərkəzləşmiş sferik funksiyaların hasilini yaranır. Bu inteqralları hesablayarkən həmin hasiləri bir sferik funksiya ilə ifadə etmək lazım gəlir.

Sleyter atom orbitalları daxil olan bəzi molekulyar inteqralları hesablayarkən əsasən bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki həqiqi sferik funksiyanın hasilinin ayrılış düsturundan istifadə etmək lazım gəlir. Həqiqi sferik funksiyalar tam sistem təşkil etdiyindən bu hasilə həmin nöqtədə mərkəzləşmiş həqiqi sferik funksiyalar üzrə aşağıdakı kimi sərəya ayıra bilərik:

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L d^{LM}(\ell m, \ell' m') S_{LM}(\theta, \varphi) \quad (9.1)$$

Burada $d^{LM}(\ell m, \ell' m')$ naməlum əmsallardır. Onların ifadəsini tapmaq üçün (9.1) bərabərliyini $S_{LM}(\theta, \varphi)$ -yə vuraq və sferik bucaqlar üzrə inteqrallayaq. Həqiqi sferik funksiyaların ortonormallıq şərtindən istifadə etsək

$$d^{LM}(\ell m, \ell' m') = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} S_{\ell m}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'}(\theta, \varphi) S_{LM}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (9.2)$$

alırıq.

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1 + \delta_{m0})}} N_{\ell|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos |m| \varphi, & m \geq 0 \\ \sin |m| \varphi, & m < 0 \end{cases}$$

ifadəsini (9.2)-də nəzərə alsaq və θ azimutal bucağı üzrə inteqrallama aparsaq

$$d^{LM}(\ell m, \ell' m') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{LM}(\ell m, \ell' m') \times \\ \times \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{\cos|m|\varphi}{\sin|m|\varphi} \right\} \left\{ \frac{\cos|m'|\varphi}{\sin|m'|\varphi} \right\} \left\{ \frac{\cos|M|\varphi}{\sin|M|\varphi} \right\} d\varphi \quad (9.3)$$

alınar. Burada

$$C^{LM}(\ell m, \ell' m') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_0^\pi N_{\ell|m|}(\cos\theta) N_{\ell'|m'|}(\cos\theta) N_{L|M|}(\cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (9.4)$$

işarə edilmişdir və $N_{\ell|m|}(\cos\theta)$ normalanmış birləşmiş Lejandr funksiyalarıdır. (9.3)-də inteqralaltı ifadədə üç triqonometrik kosinus və sinus funksiyaların hasillərinin səkkiz mümkün halları vardır. Bütün bu kombinasiyaları bir formulla ümumiləşdirək:

$$B_{mm'}^M = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{\cos|m|\varphi}{\sin|m|\varphi} \right\} \left\{ \frac{\cos|m'|\varphi}{\sin|m'|\varphi} \right\} \left\{ \frac{\cos|M|\varphi}{\sin|M|\varphi} \right\} d\varphi \quad (9.5)$$

(9.5)-də $B_{mm'}^M$ əmsallarının müsbət indeksləri kosinus, mənfiləri isə sinus funksiyalarına uyğundur. (9.5) inteqralını hesablamaq üçün triqonometrik funksiyaların aşağıdakı ortoqonallıq şərtindən istifadə edək:

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos p\varphi \cos q\varphi d\varphi = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin p\varphi \sin q\varphi d\varphi = \delta_{pq}, \text{ burada } p, q \neq 0$$

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos p\varphi \sin q\varphi d\varphi = 0, \text{ ixtiyari } p \text{ və } q \text{ üçün}$$

$\alpha = |m|$, $\beta = |m'|$ və $\gamma = |M|$ işarələmələrini aparaq. İsbat etmək olar ki, α , β və γ -nın ixtiyari qiymətlərində $B_{\alpha\beta}^{-\gamma}$, $B_{-\alpha-\beta}^{-\gamma}$, $B_{\alpha-\beta}^{\gamma}$ və $B_{-\alpha\beta}^{\gamma}$ inteqralları sıfıra bərabərdir:

$$B_{\alpha\beta}^{-\gamma} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha \varphi \cos \beta \varphi \sin \gamma \varphi d\varphi = 0,$$

$$B_{-\alpha-\beta}^{-\gamma} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin \alpha \varphi \sin \beta \varphi \sin \gamma \varphi d\varphi = 0,$$

$$B_{\alpha-\beta}^{\gamma} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha \varphi \sin \beta \varphi \cos \gamma \varphi d\varphi = 0 \quad \text{və}$$

$$B_{-\alpha\beta}^{\gamma} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin \alpha \varphi \cos \beta \varphi \cos \gamma \varphi d\varphi = 0$$

Bunun üçün kosinusların hasili düsturundan istifadə edək, onda alırıq:

$$\begin{aligned} B_{\alpha\beta}^{-\gamma} &= \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} [\cos(\alpha + \beta)\varphi + \cos(\alpha - \beta)\varphi] \sin \gamma \varphi d\varphi = \\ &= \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} \cos(\alpha + \beta)\varphi \sin \gamma \varphi d\varphi + \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} \cos(\alpha - \beta)\varphi \sin \gamma \varphi d\varphi = 0 \end{aligned}$$

Hesablamalar əsasında B_{mm}^M üçün aşağıdakı ifadələrin doğruluğunu göstərmək olar:

$$\alpha \neq \beta, \quad \alpha, \beta \geq 0 \quad \text{qiymətlərində} \quad B_{\pm\alpha, \pm\beta}^{\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\delta_{\lambda, |\alpha-\beta|} \pm \delta_{\alpha, |\alpha+\beta|} \right) \alpha > \beta,$$

$$B_{\pm\alpha, \mp\beta}^{-\gamma} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\delta_{\gamma, \alpha+\beta} \mp \delta_{\gamma, |\alpha-\beta|} \right) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\delta_{\gamma, \alpha+\beta} \pm \delta_{\gamma, |\alpha-\beta|} \right) \end{cases}, \quad \alpha < \beta.$$

$\alpha = \beta \neq 0$, qiymətlərində

$$B_{\pm\alpha,\pm\alpha}^{\gamma} = \sqrt{2}\delta_{\gamma,0} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\delta_{\gamma,2\alpha}, \quad B_{\pm\alpha,\mp\alpha}^{-\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2}}\delta_{\gamma,2\alpha}.$$

Nəhayət $\alpha = \beta = 0$ qiymətlərində $B_{00}^{\gamma} = 2\sqrt{2}\delta_{\gamma,0}$ alırıq. $B_{mm'}^M$ əmsallarının yerinə yeni $A_{mm'}^M$ daxil edək. $m \neq 0$, $m' \neq 0$, $M \neq 0$ qiymətlərində $A_{mm'}^M$ əmsalları $B_{mm'}^M$ əmsallarına bərabərdir. Əgər m , m' , M indeksləri içərisində sıfıra bərabər olanları varsa $A_{mm'}^M = B_{mm'}^M \frac{1}{(\sqrt{2})^n}$ kimi ifadə olunur. Burada n sıfıra bərabər olan m , m' , M indekslərin sayıdır:

$$\begin{cases} A_{\pm\alpha,0}^{\pm\gamma} = A_{0,\pm\alpha}^{\pm\gamma} = \delta_{\gamma,\alpha} \\ A_{\pm\alpha,\pm\alpha}^{\pm\gamma} = \delta_{\gamma,0} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\delta_{\gamma,2\alpha} \end{cases} \quad \alpha \neq 0$$

$$A_{00}^{\gamma} = \delta_{\gamma,0}$$

Beləliklə, $A_{mm'}^M$ əmsalları üçün aşağıdakı ifadəni almış olarıq:

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\pi} \sqrt{\left[\frac{2}{(1+\delta_{m0})(1+\delta_{m'0})(1+\delta_{M0})} \right]} \times \int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} \cos|m|\varphi \\ \sin|m|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|m'|\varphi \\ \sin|m'|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|M|\varphi \\ \sin|M|\varphi \end{Bmatrix} d\varphi.$$

φ üzrə integrallamanı aparmaqla $A_{mm'}^M$ kəmiyyəti üçün aşağıdakı ifadə alınır:

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - |\xi_{mm'}^{m-m'}| \right)^{1/2} \delta_{M,\varepsilon_{mm'}|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \xi_{mm'}^{m+m'} \delta_{M,\varepsilon_{mm'}|m+m'|} \quad (9.6)$$

Əgər m və m' eyni işarəlidirsə $\varepsilon_{mm'} = 1$, müxtəlif işarəlidirsə $\varepsilon_{mm'} = -1$ götürülür (sıfırın işarəsi müsbət hesab olunur). $\xi_{mm'}^{m\pm m'}$ əmsalları aşağıdakı kimi təyin olunurlar.

Əgər m, m' və $m \pm m'$ indeksləri içərisində sıfıra bərabər olanı varsa $\xi_{mm'}^{m \pm m'} = 0$ götürülür. Digər hallarda $\xi_{mm'}^{m \pm m'} = \pm 1$ hesab olunur. Vahidin qarşısındakı işarə m, m' və $m \pm m'$ indekslərinin işarələri hasili ilə müəyyən olunur.

$C^{LM}(\ell m, \ell' m')$ əmsalları uyğun elmi ədəbiyyatdan məlum olan Qaunt əmsalları ilə aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$C^{LM}(\ell m, \ell' m') = \begin{cases} C^L(\ell m, \ell' m'), & |M| = |m - m'| \\ C^L(\ell m, \ell' - m'), & |M| = |m + m'| \end{cases} \quad (9.7)$$

Beləliklə, bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki həqiqi sferik funksiyanın hasili üçün aşağıdakı ayrılış düsturu alınır:

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{LM}(\ell m, \ell' m') A_{mm'}^M S_{LM}(\theta, \varphi) \quad (9.8)$$

§10. Bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki kompleks sferik funksiyanın hasilinin ayrılışı

Bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki kompleks sferik funksiyanın hasilinin ayrılış düsturuna baxaq. Bu hasili həmin nöqtədə mərkəzləşmiş kompleks sferik funksiyalar üzrə aşağıdakı kimi sıraya ayıraq:

$$Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L g^{LM}(\ell m, \ell' m') Y_{LM}^*(\theta, \varphi) \quad (10.1)$$

Burada $g^{LM}(\ell m, \ell' m')$ naməlum əmsallardır. Onların ifadəsini tapmaq üçün (10.1) bərabərliyini $Y_{L'M'}(\theta, \varphi)$ -yə vuraq və sferik bucaqlar üzrə integrallayaq. Kompleks sferik funksiyaların ortonormallıq şərtindən istifadə edərək

$$\begin{aligned}
& \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell'm'}(\theta, \varphi) Y_{L'M'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \\
& = \sum_{L=0}^\infty \sum_{M=-L}^L g^{LM}(\ell m, \ell' m') \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{LM}^*(\theta, \varphi) Y_{L'M'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \\
& = g^{LM}(\ell m, \ell' m') \quad (10.2) \\
& g^{LM}(\ell m, \ell' m') = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell'm'}(\theta, \varphi) Y_{LM}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi
\end{aligned}$$

alarıq. (10.2) ifadəsində kompleks sferik funksiyalarının

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{\ell|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (10.3)$$

ifadəsini yerinə yazaraq və həm də bərabərliyin sağ tərəfini $\sqrt{\frac{2}{2L+1}}$

vuraq və bölək. $\int_0^{2\pi} e^{iM\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{M0}$ olduğundan aşağıdakı düsturu

alarıq:

$$\begin{aligned}
g^{LM}(\ell m, \ell' m') &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \sqrt{\frac{2L+1}{2}} \times \\
&\times \int_0^\pi N_{\ell|m|}^{(\cos\theta)} N_{\ell'|m'|}^{(\cos\theta)} N_{L|M|}^{(\cos\theta)} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi + im'\varphi + iM\varphi} d\varphi = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \times \\
&\int_0^\pi N_{\ell|m|}^{(\cos\theta)} N_{\ell'|m'|}^{(\cos\theta)} N_{L|M|}^{(\cos\theta)} \sin \theta d\theta \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(M+m'-m)\varphi} d\varphi = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \delta_{M, m-m'} \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \times \\
&\times \int_0^\pi N_{\ell|m|}^{(\cos\theta)} N_{\ell'|m'|}^{(\cos\theta)} N_{L|m-m'|}^{(\cos\theta)} \sin \theta d\theta
\end{aligned}$$

(9.4) düsturundan istifadə etməklə ayrılış əmsalları üçün

aşağıdakı ifadəni almış olarıq:

$$g^{LM}(\ell m, \ell' m') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \delta_{M, m-m'} C^L(\ell m, \ell' m') \quad (10.4)$$

olarıq. (10.4) ifadəsini (10.1)-də yerinə yazaq. Onda bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki kompleks sferik funksiyalarının hasilinin ayrılığı üçün

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \delta_{M, m-m'} C^L(\ell m, \ell' m') Y_{LM}^*(\theta, \varphi) \quad (10.5)$$

düsturu alınar. Burada $C^L(\ell m, \ell' m')$ ədəbiyyatdan məlum olan Qaunt əmsallarıdır. Beləliklə, bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki həqiqi və ya iki kompleks sferik funksiyanın hasili ədəbiyyatdan məlum olan Qaunt əmsalları ilə ifadə olunar:

$$\begin{aligned} C^L(\ell m, \ell' m') &= \frac{(-1)^{g-(\ell'-m')+\frac{1}{2}(|m|+|m'|+|m-m'|)}}{2g+1} \frac{F_g(\ell+\ell', 0) F_{g-\ell}(L, 0)}{F_g(\ell+\ell', 0) F_g(2g, 0)} \times \\ &\times \left\{ (2\ell+1)(2\ell'+1) \frac{F_{\ell}(\ell+|m|, 0) F_{\ell'}(\ell'+|m|, 0) F_{\ell}(L+|m-m'|, 0)}{F_{|m|}(\ell, 0) F_{|m'|}(\ell', 0) F_{|m-m'|}(L, 0)} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_i (-1)^i F_i(\ell+m+i, 0) F_{\ell-m-i}(\ell+\ell'-L, 0) F_{L-(m-m')-i}(\ell'+L-m-i, 0) \end{aligned} \quad (10.6)$$

və ya

$$\begin{aligned} C^L(\ell m, \ell' m') &= \frac{(-1)^{g-(\ell'-m')+\frac{1}{2}(|m|+|m'|+|m-m'|)}}{(g-l)!(g-l')!(g-L)(2g+1)!} (2g-2L)! g! \times \\ &\times \left\{ (2\ell+1)(2\ell'+1) \frac{(l-m)!(l'+m')![L-(m-m')!][L+(m-m')!]}{(l+m)!(l'-m')!} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \end{aligned}$$

$$\times \sum_t (-1)^t \frac{(\ell + m + t)! [(l - l') + L - (m - m') - t]}{(\ell - m - t)! [(l + l') - L + (m - m') + t] t!} \quad (10.7)$$

burada $|\ell - \ell'| \leq L \leq \ell + \ell'$, $L \geq |m - m'|$, $g = \frac{1}{2}(\ell + \ell' + L)$ və t üzrə

cəmin sərhədləri $\frac{1}{2} \{ |L - \ell' - m| + L - \ell' - m' \} \leq t \leq \min \left\{ \begin{matrix} \ell - m \\ L - m + m' \end{matrix} \right\}$

intervalında dəyişir. lm və $l'm'$ kəmiyyətlərinin qiymətləri ilə fərqlənən C^L əmsalları üçün aşağıdakı münasibət ödənilir:

$$C^L(l'm', lm) = C^L(lm, l'm') \quad (10.8)$$

$$F_m(N, 0) = \frac{N!}{m!(N - m)!} \quad (10.9)$$

binomial əmsallardır.

Qaunt əmsallarının bəzi qiymətlərini hesablayaq:

$l = 0, m = 0, l' = 0, m' = 0, L = 0, t = 0$ verilmiş qiymətlərində $g = 0$ alınır.

$$C^0(00, 00) = 1.$$

$l = 1, m = -1, l' = 1, m' = -1, t = 0$ verilmiş qiymətlərində $0 \leq L \leq 2$ və $g = 1$ alınır.

$$C^0(1-1, 1-1) = 0.$$

$l = 1, m = -1, l' = 1, m' = -1, L = 1, t = 1$ verilmiş qiymətlərində və $g = 1$ alınır.

$$C^1(1-1, 1-1) = 0.$$

$l = 1, m = -1, l' = 1, m' = -1, L = 2, t = 2$ verilmiş qiymətlərində və $g = 2$ alınır.

$$C^2(1-1, 1-1) = -\frac{2\sqrt{2}}{5}$$

Cədvəl 10.1.-də Qaunt əmsallarının bəzi hesablanmış qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 10.1

Qaunt əmsallarının bəzi qiymətləri

lm	$l'm'$	$L \begin{smallmatrix} \diagup \\ 0 \end{smallmatrix}$	1	2	3	4
00	00	1				
	1±1		0.5774			
	0		0.5774			
	2±2			0.4472		
	±1			0.4472		
	0			0.4472		
	3±3				0.3780	
	±2				0.3780	
	±1				0.3780	
	0	1			0.3780	
1±1	1±1	0		-0.2		
±1	0	1		0.3464		
0	0	0		0.4		
±1	±1			0.4899		
1±1	2±2		0.6325		-0.1107	
±1	±1		0.4472		-0.1917	
±1	0		-0.2581		0.2711	
0	±2		0		0.2474	
0	±1		0.4472		0.3130	
0	0		0.5164		0.3320	
±1	±2		0		0.4287	
±1	±1		0		0.3499	
1±1	3±3			0.5071		-0.0727
±1	±2			0.4140		-0.1260
±1	±1			0.3207		-0.1781
±1	0			-0.2268		0.2300
0	±3			0		0.1925
0	±2			0.2726		0.2520
0	±1			0.3703		0.2817
0	0			0.3928		0.2910
±1	∓3			0		0.3850
±1	∓2			0		0.3333
±1	∓1			-0.1310		0.2817

§11. Binomial hasil və onun ayrılış əmsallarının Nyuton binomu vasitəsilə ifadə olunması

Çoxmərkəzli molekulyar inteqralları hesablayarkən aşağıdakı ayrılış düsturundan istifadə etmək lazım gəlir:

$$(\mu + \nu)^N (\mu - \nu)^{N'} = \sum_{m=0}^{N+N'} F_m(N, N') \mu^{N+N'-m} \nu^m. \quad (11.1)$$

Burada N və N' müsbət tam ədədlərdir. $F_m(N, N')$ isə binomial hasilin əmsalları olub aşağıdakı düstur vasitəsi ilə hesablanır:

$$F_m(N, N') = N! N'! \sum_{k=0}^m \frac{(-1)^k}{k! (m-k)! (N'-k)! [N-(m-k)]!} \quad (11.2)$$

burada m $0 \leq m \leq N + N'$ şərtini ödəyir.

$m < 0$ və $m > N + N'$ olduqda $F_m(N, N')$ əmsalları sıfıra bərabər götürülür. Əgər (11.2)-də k üzrə cəmləmə zamanı mənfi ədədlərin faktorialları əmələ gələrsə onları nəzərə almamaq lazımdır. Belə ki, kəsr ədədlərin və mənfi ədədlərin faktorialları təyin olunmamışdır. (11.2)-dən göründüyü kimi $m > N$ olduqda cəmləmənin indeksi $0 \leq k \leq N'$ intervalında dəyişməlidir. Belə ki, $k > N'$ olduqda mənfi ədədlərin faktorialları əmələ gəlir, onları da 0-a bərabər etmək lazımdır. $m < N'$ olduqda cəmin k üzrə yuxarı sərhədində N' yazmaq lazımdır. Belə ki, $k > N$ olduqda mənfi faktoriallar əmələ gəlir. Buna görə də $F_m(N, N')$ əmsalları üçün (11.2) -yə ekvivalent olan

$$F_m(N, N') = \sum_{\sigma = \frac{1}{2} \{ (m-N) + |m-N| \}}^{\min(m, N')} (-1)^\sigma F_{m-\sigma}(N, 0) F_\sigma(N', 0). \quad (11.3)$$

düsturdan istifadə etmək əlverişlidir. Beləliklə, $F_m(N, N')$ əmsalları $F_m(N, 0)$ binomial əmsallar vasitəsilə ifadə olunur.

$$(\mu + \nu)^N = \sum_{m=0}^N F_m(N, 0) \cdot \mu^{N-m} \nu^m, \quad (11.4)$$

$F_m(N, 0)$ binomial əmsalları aşağıdakı rekurent münasibətləri ödəyir:

$$F_m(N, 0) = \frac{N}{m} F_{m-1}(N-1, 0), \quad m \neq 0 \text{ olduqda}$$

$$F_m(N, 0) = \frac{N}{N-m} F_m(N-1, 0), \quad N-m \neq 0 \text{ olduqda}$$

Bundan başqa $F_m(N, 0)$ binomial əmsalları aşağıdakı hasil şəklində göstərmək olar:

$$F_m(N, 0) = \prod_{i=1}^m \frac{(N-m+i)}{i} = \prod_{i=1}^{N-m} \frac{(m+i)}{i} \quad (11.5)$$

$F_m(N, N')$ əmsalları aşağıdakı rekurent münasibətləri ödəyirlər:

$$F_{m+1}(N+1, N') = F_{m+1}(N, N') + F_m(N, N')$$

$$F_{m+1}(N, N'+1) = F_{m+1}(N, N') - F_m(N, N') \quad (11.6)$$

(11.2) və (11.3) düsturlarından istifadə etməklə $F_m(N, N')$ əmsallarının aşağıdakı xassələrə malik olduqlarını da göstərə bilərik:

$$F_m(N, N') = (-1)^m F_m(N', N),$$

$$F_i(N, N') = (-1)^{N'} F_{N+N'-i}(N, N'), \quad i = 0, 1, 2, \dots, N+N',$$

$$F_m(N, N') = (-1)^m F_m(N', N), \quad F_{N+N'}(N, N') = (-1)^{N'},$$

$$F_{N+N'}(N', N) = (-1)^N, \quad F_m(N, N) = 0, \quad m \text{ tək qiymətləri üçün.}$$

Verilmiş N və N' ədədlərinə müxtəlif qiymət verməklə (11.3)-də cəmləmə aparmaqla $F_m(N, N')$ üçün müxtəlif ifadələr alırıq:

$$F_m(N,0) = \frac{N!}{m!(N-m)!}, \quad F_m(N,1) = \frac{N!}{m!(N-m+1)!} [(N-m+1)-m]$$

$$F_m(N,2) = \frac{N!}{m!(N-m+2)!} [(N-m+1)(N-m+2) - 2m(N-m+2) + m(m-1)]$$

$$F_m(N,3) = \frac{N!}{m!(N-m+3)!} [(N-m+1)(N-m+2)(N-m+3) - 3m(N-m+2) \times$$

$$\times (N-m+3) + 3m(N-1)(N-m+3) - m(m-1)(m-2)]$$

$F_m(0, N)$, $F_m(1, N)$, $F_m(2, N)$, $F_m(3, N)$ və s. əmsalları yuxarıdakı münasibətlər əsasında $F_m(N, 2)$ və $F_m(N, 3)$ düsturlarından da alınə bilər.

§12. Sleyter funksiyalarının köçürülməsi düsturları

XFR tənliklərinin həlli zamanı əsas çətinlik iki-, üç-, və dördmərkəzli inteqralların hesablanması zamanı yaranır. Bu çətinliyi aradan qaldırmaq üçün köçürmə düsturlarından istifadə olunur. Köçürmə düsturları çoxmərkəzli inteqralları daha sadə birmərkəzli inteqralların sırası şəklində ifadə etməyə imkan verir.

Sleyter atom orbitalları daxil olan çoxmərkəzli molekulyar inteqralları hesablamaq üçün uyğun elmi ədəbiyyatda müxtəlif metodlar təklif olunmuşdur. Bu metodlardan biri, fəzanın müəyyən nöqtəsində mərkəzləşmiş atom orbitallarını fəzanın başqa nöqtəsində mərkəzləşmiş sferik funksiyalar üzrə ayrılışıdır. Ayrılış əmsalları mərkəzləri birləşdirən radius-vektorun modulundan asılı olur və radial əmsallar adlanır. Lakin radial əmsallar üçün mövcud olan ifadələr olduqca mürəkkəbdir və ona görə də sferik funksiyalar üzrə ayrılış molekulların kvantmexaniki hesablamalarında geniş tətbiq oluna bilmədi.

Bu paragrafda həqiqi Sleyter atom orbitallarının digər nöqtədə mərkəzləşmiş Sleyter atom orbitalları üzrə ayrılışı məsələsinə baxılır. Ayrılış əmsalları örtmə inteqralları ilə ifadə olunur. Məlumdur

ki, Sleyter funksiyaları tam sistem təşkil etmirlər. Bu funksiyaların radial hissəsi normaldır, lakin ortoqonal deyildir. Ona görə də hər hansı nöqtədə mərkəzləşmiş Sleyter funksiyalarını birbaşa digər nöqtədə mərkəzləşmiş Sleyter funksiyaları üzrə sıraya ayırmaq mümkün deyildir. Sleyter atom orbitallarının köçürülməsi düsturunu almaq üçün hidrogenabənzər atomların eksponenti sabit olan dalğa funksiyalarından istifadə olunur:

$$\psi_{n\ell m}^{\ell}(\xi, r\theta\varphi) = R_{n\ell}^{\ell}(\xi, r)S_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (12.1)$$

$$R_{n\ell}^{\ell}(\xi, r) = \left\{ (2\xi)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{[(n+\ell+1)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\rho/2} \rho^{\ell} L_{n+\ell+1}^{2\ell+2}(\rho) \quad (12.2)$$

burada $\rho = 2\xi r$; $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$ - həqiqi sferik funksiyalardır;

$L_{n+\ell+1}^{2\ell+2} - (2\ell+2)$ tərtibli birləşmiş Lager polinomlarıdır:

$$L_{n+\ell+1}^{2\ell+2}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-\ell-1} (-1)^k \frac{[(n+\ell+1)!]^2}{(n-\ell-1-k)!(2\ell+2+k)!k!} \rho^k \quad (12.3)$$

(12.1) düsturu ilə müəyyən olunan dalğa funksiyaları tam sistem təşkil edirlər. Onlar aşağıdakı ortonormallıq şərtini ödəyirlər:

$$\int \psi_{n\ell m}^{*\ell}(\xi, \vec{r}) \psi_{n'\ell' m'}^{\ell'}(\xi, \vec{r}) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (12.4)$$

(12.3) düsturunu (12.2)-də nəzərə almaqla $R_{n\ell}^{\ell}(\xi, \vec{r})$ funksiyalarını Sleyter atom orbitallarının radial hissəsi ilə ifadə etmək olar:

$$R_{n\ell}^{\ell}(\xi, r) = \sum_{n'=\ell+1}^n \varpi_{nn'}^{\ell} R_{n'}^{n'-1}(\xi, r) \quad (12.5)$$

burada $R_n^{n-1}(\xi, r)$ ilə Sleyter atom orbitallarının radial hissəsi işarə edilmişdir:

$$R_n^{n-1}(\xi, r) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (12.6)$$

(12.5) düsturunda $\varpi_{nn'}^\ell$ - əmsalları aşağıdakı kimi ifadə olunurlar:

$$\varpi_{nn'}^\ell = (-1)^{n'+\ell+1} [F_{n'+\ell+1}(n+\ell+1,0)F_{n'-\ell-1}(n-\ell-1,0)F_{n'-\ell-1}(2n;0)]^{1/2} \quad (12.7)$$

Burada $F_m(N,0)$ - binomial əmsallardır. (12.7) düsturundan görünür ki, $\ell = n-1$ olduqda $\varpi_{nn}^\ell = 1$ olur. Beləliklə, məlum olur ki, Sleyter atom orbitalları eksponenti sabit olan (12.1) dalğa funksiyalarının xüsusi halıdır və $\ell = n-1$ olduqda

$$R_{n\ell}^\ell = R_n^{n-1} \quad (12.8)$$

bərabərliyi ödəyir. Göstərmək olar ki, $\varpi_{nn'}^\ell$ əmsalları aşağıdakı orto-normallıq şərtini ödəyirlər:

$$\sum_{n'_1=\ell+1}^{n_1} \sum_{n'_2=\ell+1}^{n_2} \varpi_{n_1 n'_1}^\ell \varpi_{n_2 n'_2}^\ell \frac{(n'_1 + n'_2)!}{[(2n'_1)!(2n'_2)!]^{1/2}} = \delta_{n_1 n_2} \quad (12.9)$$

$\ell = n_1 - 1$ və $n_1 \leq n_2$ olduqda (12.9) əvəzinə daha sadə orto-normallıq şərti alınır:

$$\sum_{n'_2=n_1}^{n_2} \varpi_{n_2 n'_2}^{n_1-1} \frac{(n_1 + n'_2)!}{[(2n_1)!(2n'_2)!]^{1/2}} = \delta_{n_1 n_2} \quad (12.10)$$

Sleyter atom orbitallarının köçürülməsi düsturunu almaq üçün tam sistem təşkil edən $\psi_{n\ell m}^\ell$ - funksiyalarından istifadə edək və fəzanın a nöqtəsində mərkəzləşmiş $\chi_{n\ell m}(\xi, r_a \theta_a \varphi_a)$ Sleyter funksiyalarını b nöqtəsində mərkəzləşmiş $\psi_{n\ell m}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b)$ funksiyaları üzrə sıraya ayıraq:

$$\chi_{n\ell m}(\xi, r_a \theta_a \varphi_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{\ell'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} M_{n\ell m, n' \ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) \psi_{n' \ell' m'}^{\ell'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) \quad (12.11)$$

M^N -na məlum əmsallarını tapmaq üçün (12.11) ifadəsini $\psi_{n' \ell' m'}^{* \ell'}$ -ə vurub (12.4) ortonormallıq şərtini nəzərə almaqla bütün fəza üzrə

integrallayaq. Onda

$$M_{n\ell m, n'\ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) = \int \chi_{n\ell m}(\xi, r_a \theta_a \varphi_a) \Psi_{n'\ell' m'}^{*\ell'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) dV \quad (12.12)$$

alırıq. $\Psi_{n\ell m}^\ell$ - funksiyalarının xassələrini nəzərə almaqla (12.11) ifadəsinin sağ tərəfini N -in sonlu qiymətlərində Sleyter atom orbitallarının xətti kombinasiyası kimi göstərə bilirik:

$$\begin{aligned} \sum_{n'=1}^N \sum_{\ell'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} M_{n\ell m, n'\ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) \Psi_{n'\ell' m'}^{\ell'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) = \\ = \sum_{n'=1}^N \sum_{\ell'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} b_{n\ell m, n'\ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) \chi_{n'\ell' m'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) \end{aligned} \quad (12.13)$$

Burada $b_{n\ell m, n'\ell' m'}^N$ - naməlum əmsallardır. (12.12) və (12.13) ifadələrində

$$(n\ell m) \equiv \chi_{n\ell m}(\xi, r_a \theta_a \varphi_a) = R_n^{n-1}(\xi, r_a) S_{\ell m}(\theta_a, \varphi_a) \quad \text{və}$$

$$(n'\ell' m') \equiv \chi_{n'\ell' m'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) = R_{n'}^{n'-1}(\xi, r_b) S_{\ell' m'}(\theta_b, \varphi_b)$$

a və b nöqtələrində mərkəzləşmiş Sleyter atom orbitallarıdır: $r_a \theta_a \varphi_a$ və $r_b \theta_b \varphi_b$ elektronun $x_a y_a z_a$ və $x_b y_b z_b$ koordinat sistemlərinə nəzərən sferik koordinatlarıdır.

Əgər (12.13) düsturunun hər iki tərəfini $S_{\ell' m'}(\theta_b, \varphi_b)$ sferik funksiyalarına vurub, sferik bucaqlar üzrə integrallama aparıb $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$ sferik funksiyalarını nortonormallıq şərtini nəzərə alsaq naməlum $b_{n\ell m, n'\ell' m'}^N$ əmsallarını təyin etmək üçün aşağıdakı tənliyi alırıq:

$$\sum_{n'=1}^N M_{n\ell m, n'\ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) R_{n'\ell'}^{\ell'}(\xi, r_b) = \sum_{n'=1}^N b_{n\ell m, n'\ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) R_{n'}^{n'-1}(\xi, r_b) \quad (12.14)$$

burada R_n^ℓ və R_n^{n-1} uyğun olaraq, eksponenti sabit olan dalğa funksiyalarının və Sleyter atom orbitallarının radial hissələridir. R_n^ℓ və R_n^{n-1} -in (12.5) və (12.6) ifadələrini (12.14)-də nəzərə almaqla $b_{n\ell m, n' \ell' m'}^N$ əmsalları üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$b_{n\ell m, n' \ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) = \sum_{n''=1}^N M_{n\ell m, n' \ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) \varpi_{n'' n'}^{\ell'} \quad (12.15)$$

Analoji hesablamalar aparmaqla aşağıdakı bərabərliyin ödəndiyinə əmin olmaq olar:

$$\sum_{n''=n}^N \varpi_{n'' n'}^{\ell'} \psi_{n'' m'}^{\ell'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) = \sum_{n''=\ell+1}^N \left(\sum_{n''=\max(n, n')}^N \varpi_{n'' n'}^{\ell'} \varpi_{n'' n'}^{\ell'} \right) \chi_{n'' m'}^{\ell'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) \quad (12.16)$$

(12.16) ifadəsində sağ tərəfdə mötərizə içərisində olan ifadəni aşağıdakı kimi işarə edək:

$$\Omega_{nn'}^{\ell}(N) = \sum_{n''=\max(n, n')}^N \varpi_{n'' n'}^{\ell} \varpi_{n'' n'}^{\ell} \quad (12.17)$$

(12.7)-ni (12.17)-də nəzərə almaqla $\Omega_{nn'}^{\ell}(N)$ əmsalları üçün aşağıdakı ifadəni müəyyən edərik:

$$\begin{aligned} \Omega_{nn'}^{\ell}(N) &= (-1)^{n+n'} [F_{n+\ell+1}(2n, 0) F_{n'+\ell+1}(2n', 0)]^{1/2} \times \\ &\times \sum_{n''=\max(n, n')}^N [F_{n+\ell+1}(n''+\ell+1, 0) F_{n-\ell-1}(n''-\ell-1, 0) \times \\ &\times F_{n'+\ell+1}(n''+\ell+1, 0) F_{n'-\ell-1}(n''-\ell-1, 0)]^{1/2} \end{aligned} \quad (12.18)$$

İndi də Sleyter atom orbitallarının köçürülməsi üçün yekun düsturu alaq. Bu məqsədlə (12.12), (12.13), (12.15), (12.17) düsturlarını (12.11)-də nəzərə alaq. Onda köçürmə düsturu üçün aşağıdakı yekun ifadəni alırıq:

$$\chi_{n\ell m}(\xi, r_a \theta_a \varphi_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{\ell'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} V_{n\ell m, n'\ell' m'}^N(P_{ab}) \chi_{n'\ell' m'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) \quad (12.19)$$

burada $\vec{P}_{ab} = \vec{\xi} \vec{R}_{ab}$ və

$$V_{n\ell m, n'\ell' m'}^N(\vec{P}_{ab}) = \sum_{n''=\ell'+1}^{n'-1} \Omega_{n'' n'}^{\ell'} [(n\ell m) | (n'' \ell' m')] \quad (12.20)$$

işarə edilmişdir. (12.20) ifadəsində

$$[(n\ell m) | (n'\ell' m')] = \int \chi_{n\ell m}(\xi, r_a \theta_a \varphi_a) \chi_{n'\ell' m'}(\xi, r_b \theta_b \varphi_b) dV \quad (12.21)$$

χ_a və χ_b atom orbitalları arasında örtmə integralıdır.

§13. Koordinat sisteminin Eyler bucaqları qədər fırlanması zamanı həqiqi SAO çevrilməsi düsturları

Molekulların müxtəlif xassələrini öyrənərkən meydana çıxan ikimərkəzli molekulyar integralları hesablamaq üçün adətən başlanğıcları baxılan molekulda a və b nöqtələrində yerləşən, oxları isə molekul üçün ümumi olan XYZ koordinat sisteminin oxlarına paralel olan $x_a y_a z_a$ və $x_b y_b z_b$ koordinat sistemləri daxil edilir. İki-mərkəzli molekulyar integralların hesablanması isə z oxları bir-birinə qarşı yönəlmiş $x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərində aparmaq əlverişlidir. Bu zaman elliptik koordinatlara keçərək iki-mərkəzli molekulyar integrallarda integralaltı ifadələrdə dəyişənləri ayırmaq mümkündür. $x_a y_a z_a$ və $x_b y_b z_b$ koordinat sistemlərindən $x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərinə keçid koordinat oxlarını α, β və γ Eyler bucaqları qədər aşağıdakı ardıcılıqla döndərməklə həyata keçirilir (dönmələrin saat əqrəbinin hərəkətinin əksi istiqamətində olduğunu qəbul edəcəyik):

- 1) z oxu ətrafında $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ bucağı qədər dönmə;
- 2) yeni y oxu ətrafında $0 \leq \beta \leq \pi$ bucağı qədər dönmə;

3) yeni z oxu ətrafında $0 \leq \gamma \leq 2\pi$ bucağı qədər dönmə.

x_b, y_b, z_b sol koordinat sistemi olduğundan x_b, y_b, z_b koordinat sisteminin çevrilməsi zamanı θ'_b bucağı əvəzinə $\pi - \theta'_b$ götürmək lazımdır.

Uyğun elmi ədəbiyyatdakı koordinat sisteminin Eyler bucaqları qədər dönməsi zamanı $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$ həqiqi sferik funksiyaların aşağıdakı çevrilməsi düsturu müəyyən edilmişdir:

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sum_{\sigma=-\ell}^{\ell} E_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) S_{\ell\sigma}(\theta', \varphi') \quad (13.1)$$

Burada $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$ və $S_{\ell\sigma}(\theta', \varphi')$, uyğun olaraq, xyz və $x'y'z'$ koordinat sistemlərinə həqiqi sferik funksiyalardır.

(13.1) ifadəsində çevrilmənin $E_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma)$ əmsalları aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$E_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) = D_{i_{\sigma}, m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) + D_{i_{\sigma}, m-\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) \quad (13.2)$$

$$D_{i_{\sigma}, m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) = \left(\frac{1 + \delta_{\sigma 0}}{1 + \delta_{m 0}} \right)^{1/2} d_{|m|\sigma}^{\ell}(\beta) (-\varepsilon_{m\sigma})^{\delta_{i_{\sigma}, -}} \cdot B_{im}(|m| \alpha + \sigma\gamma) \quad (13.3)$$

$$d_{m\sigma}^{\ell}(\beta) = (-1)^{\frac{1}{2}(|m| - m + |\sigma| - \sigma)} [(\ell + m)!(\ell - m)!(\ell + \sigma)!(\ell - \sigma)!]^{1/2} \times \\ \times \sum_s \frac{(-1)^s \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2s - m + \sigma} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2\ell + m - \sigma - 2s}}{s!(\ell - \sigma - s)!(s + \sigma - m)!(\ell + m - s)!} \quad (13.4)$$

$$B_{im}(|m| \alpha + \sigma\gamma) = \begin{cases} \cos(|m| \alpha + \sigma\gamma), & i = +, m \geq 0 \quad i = -, m < 0 \\ \sin(|m| \alpha + \sigma\gamma), & i = +, m < 0 \quad i = -, m \geq 0 \end{cases} \quad (13.5)$$

(13.5) ifadəsində i_{σ} - aşağıdakı kimi təyin olunan işarə simvoludur:

$$i_{\sigma} = \begin{cases} +, & \sigma \geq 0 \\ -, & \sigma < 0 \end{cases} \quad (13.6)$$

və $\sigma = 0$ olduqda $D_{+,m-\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma)$ kəmiyyətləri sıfıra bərabər götürülməlidir. (13.5) ifadəsində işarə simvolu i m kvant ədədinin yalnız işarəsinə təsir edə bilər.

$$im = \begin{cases} m, & i = + \\ -m, & i = - \end{cases} \quad (13.7)$$

$\varepsilon_{m\sigma}$ kəmiyyəti isə $\varepsilon_{m\sigma} = \pm 1$ kimi iki qiymət ala bilər. Vahidin qarşısındakı işarə m və σ -in işarələri hasili ilə müəyyən olunur (sıfırın işarəsi müsbət hesab olunur).

(13.4) ifadəsindəki cəmdə mənfi ədədlərin faktorialı daxil olan hədlər sıfıra bərabər götürülməlidir. $d_{m\sigma}^{\ell}(\beta)$ əmsalları aşağıdakı şərtləri ödəyirlər:

$$\sum_{\sigma=-\ell}^{\ell} d_{m\sigma}^{\ell}(\beta) d_{m'\sigma}^{\ell}(\beta) = \delta_{mm'}, \quad (13.8)$$

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} d_{m\sigma}^{\ell}(\beta) d_{m\sigma'}^{\ell}(\beta) = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (13.9)$$

$$d_{m\sigma}^{\ell}(\beta) = d_{-m-\sigma}^{\ell}(\beta). \quad (13.10)$$

(13.1)-in tərs çevrilməsi

$$S_{\ell\sigma}(\theta', \varphi') = \sum_{m=-\ell}^{\ell} \bar{E}_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) S_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (13.11)$$

kimidir. Burada çevrilmənin əmsalları (13.2) vasitəsilə

$$\bar{E}_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) = E_{\sigma m}^{\ell}(-\gamma, -\beta, -\alpha) \quad (13.12)$$

kimi təyin olunur. $E_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma)$ və $\bar{E}_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma)$ əmsalları aşağıdakı

ortoqonallıq şərtlərini ödəyirlər:

$$\sum_{\sigma=-\ell}^{\ell} E_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) \cdot \overline{E}_{m'\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) = \delta_{mm'} \quad (13.13)$$

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} E_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) \cdot \overline{E}_{m\sigma'}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (13.14)$$

Aydınır ki, $\ell = 0$ olduqda

$$d_{00}^0(\beta) = 1 \quad (13.15)$$

$$D_{00}^0(\alpha\beta\gamma) = 1 \quad (13.16)$$

$$E_{00}^0(\alpha\beta\gamma) = \overline{E}_{00}^0(\alpha\beta\gamma) = 1 \quad (13.17)$$

$\ell = 1$ və $\ell = 2$ olduqda $d_{m\sigma}^{\ell}(\beta)$ və $E_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma)$ əmsallarının (13.4) və (13.2) düsturları ilə hesablanmış qiymətləri 13.1, 13.2, 13.3 və 13.4 cədvəllərində verilmişdir.

(13.1) ifadəsini nəzərə alaraq koordinat sistemlərinin Eyler bucaqları qədər dönməsi zamanı a və b nöqtələrində mərkəzləşmiş həqiqi Sleyter atom orbitallarının çevrilməsi üçün aşağıdakı düsturları yazı bilərik:

$$\chi_{n_a \ell_a m_a}(\xi, \vec{r}) = \sum_{\sigma_a=-\ell_a}^{\ell_a} E_{m_a \sigma_a}^{\ell_a}(\alpha\beta\gamma) \chi_{n_a \ell_a \sigma_a}(\xi, \vec{r}) \quad (13.18)$$

$$\chi_{n_b \ell_b m_b}(\xi, \vec{r}) = \sum_{\sigma_b=-\ell_b}^{\ell_b} E_{m_b \sigma_b}^{\ell_b}(\alpha\beta\gamma) \chi_{n_b \ell_b \sigma_b}(\xi, \vec{r})$$

Cədvəl 13.1

$d_{m\sigma}^1$ əmsallarının qiymətləri

$\sigma \backslash m$	-1	0	1
-1	$\frac{1}{2}(\cos\beta + 1)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta$	$\frac{1}{2}(\cos\beta - 1)$
0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta$	$\cos\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta$
1	$\frac{1}{2}(\cos\beta - 1)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta$	$\frac{1}{2}(\cos\beta + 1)$

Cədvəl 13.2

 $E_{m\sigma}^1(\alpha\beta\gamma)$ əmsallarının qiymətləri

$\sigma \backslash m$	-1	0	1
-1	$-\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma +$ $+\cos \alpha \cos \gamma$	$-\sin \alpha \sin \beta$	$\sin \alpha \cos \beta \cos \gamma +$ $+\cos \alpha \sin \gamma$
0	$-\sin \beta \sin \gamma$	$\cos \beta$	$\sin \beta \cos \gamma$
1	$-\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma -$ $-\sin \alpha \cos \gamma$	$-\cos \alpha \sin \beta$	$\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma -$ $-\sin \alpha \sin \gamma$

Cədvəl 13.3

 $d_{m\sigma}^2(\beta)$ əmsallarının qiymətləri

$\sigma \backslash m$	-2	-1	0	1	2
-2	$\frac{1}{4} (\cos \beta + 1)^2$	$-\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta + 1)$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$	$-\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta - 1)$	$\frac{1}{4} (\cos \beta - 1)^2$
-1	$\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta + 1)$	$\frac{1}{2} (-1 + \cos \beta + 2 \cos^2 \beta)$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \beta \cos \beta$	$\frac{1}{2} (-1 - \cos \beta + 2 \cos^2 \beta)$	$\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta - 1)$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$	$\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1)$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$
1	$\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta - 1)$	$\frac{1}{2} (-1 - \cos \beta + 2 \cos^2 \beta)$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \beta \cos \beta$	$\frac{1}{2} (-1 + \cos \beta + 2 \cos^2 \beta)$	$\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta + 1)$
2	$\frac{1}{4} (\cos \beta - 1)^2$	$-\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta - 1)$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$	$-\frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta + 1)$	$\frac{1}{4} (\cos \beta + 1)^2$

$E_{m\sigma}^2(\alpha\beta\gamma)$ əmsallarının qiymətləri

m	σ	$E_{m\sigma}^2$
-2	-2	$\frac{1}{2} (-\sin 2\alpha \cos^2 \beta \sin 2\gamma + 2\cos 2\alpha \cos \beta \cos 2\gamma - \sin 2\alpha \sin 2\gamma)$
	-1	$\sin 2\alpha \sin \beta \cos \beta \sin \gamma - \cos 2\alpha \sin \beta \cos \gamma$
	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\alpha \sin^2 \beta$
	1	$-\sin 2\alpha \sin \beta \cos \beta \cos \gamma - \cos 2\alpha \sin \beta \sin \gamma$
	2	$\frac{1}{2} (\sin 2\alpha \cos^2 \beta \cos 2\gamma + 2\cos 2\alpha \cos \beta \sin 2\gamma + \sin 2\alpha \cos 2\gamma)$
	-1	$-\sin \alpha \sin \beta \cos \beta \sin 2\gamma + \cos \alpha \sin \beta \cos 2\gamma$
	-1	$\sin \alpha \sin \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 2\sin \alpha \cos^2 \beta \sin \gamma$
-1	0	$-\sqrt{3} \sin \alpha \sin \beta \cos \beta$
	1	$-\sin \alpha \cos \gamma + \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma + 2\sin \alpha \cos^2 \beta \cos \gamma$
	2	$\sin \alpha \sin \beta \cos \beta \cos 2\gamma + \cos \alpha \sin \beta \sin 2\gamma$
	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \sin^2 \beta \sin 2\gamma$
	-2	$-\sqrt{3} \sin \beta \cos \beta \sin \gamma$
	-1	$\frac{1}{2} (3\cos^2 \beta - 1)$
	1	$\sqrt{3} \sin \beta \cos \beta \cos \gamma$
0	2	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin^2 \beta \cos 2\gamma$
	-2	$-\cos \alpha \sin \beta \cos \beta \sin 2\gamma - \sin \alpha \sin \beta \cos 2\gamma$
	-1	$\cos \alpha \sin \gamma - \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma - 2\cos \alpha \cos^2 \beta \sin \gamma$
	0	$-\sqrt{3} \cos \alpha \sin \beta \cos \beta$
	1	$-\cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + 2\cos \alpha \cos^2 \beta \cos \gamma$
	2	$\cos \alpha \sin \beta \cos 2\gamma - \sin \alpha \sin \beta \sin 2\gamma$
	-2	$\frac{1}{2} (-\cos 2\alpha \cos^2 \beta \sin 2\gamma - 2\sin 2\alpha \cos \beta \cos 2\gamma - \cos 2\alpha \sin 2\gamma)$
2	-1	

0	$\cos 2\alpha \sin \beta \cos \beta \sin \gamma + \sin 2\alpha \sin \beta \cos \gamma$
1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos 2\alpha \sin^2 \beta$ $-\cos 2\alpha \sin \beta \cos \beta \cos \gamma + \sin 2\alpha \sin \beta \sin \gamma$
2	$\frac{1}{2} (\cos 2\alpha \cos^2 \beta \cos 2\gamma - 2 \sin 2\alpha \cos \beta \sin 2\gamma + \cos 2\alpha \cos 2\gamma)$

Eyler bucaqlarını molekulu təşkil edən atomların bu molekul üçün ümumi olan XYZ koordinat sisteminə Dekart kooordinatları ilə ifadə etmək olar.

Fərz edək ki, R_{ij} , θ_{ij} , Φ_{ij} molekulda i və j atomlarını birləşdirən $\vec{R}_{ij}$ radius-vektorunun i atomunda lokallaşmış və oxları XYZ koordinat sisteminin oxlarına paralel yönəlmiş $x_i y_i z_i$ koordinat sisteminə nəzərən sferik koordinatlarıdır. Onda

$$X_{ij} = R_{ij} \cos \Phi_{ij} \sin \theta_{ij} = X_j - X_i,$$

$$Y_{ij} = R_{ij} \sin \Phi_{ij} \sin \theta_{ij} = Y_j - Y_i \quad (13.20)$$

$$Z_{ij} = R_{ij} \cos \theta_{ij} = Z_j - Z_i$$

yaza bilərik. Burada $x_i y_i z_i$ və $X_j Y_j Z_j$ uyğun olaraq i və j atomlarının XYZ koordinat sisteminə Dekart koordinatlarıdır.

Belə ki, $\alpha_{ij} = \alpha$, $\beta_{ij} = \beta$ və $\gamma_{ij} = \gamma$ Eyler bucaqları $x_i y_i z_i$ koordinat sistemindən başlanğıcı onunla eyni olan və z_i oxu $\vec{R}_{ij}$ radius-vektoru boyunca yönələn $x'_i y'_i z'_i$ koordinat sisteminə keçidi xarakterizə etdiyindən $\alpha_{ij} = \Phi_{ij}$, $\beta_{ij} = \theta_{ij}$ və $\gamma_{ij} = 0$ yaza bilərik. Ona görə də Eyler bucaqları molekulu təşkil edən atomların Dekart koordinatları vasitəsilə aşağıdakı kimi təyin oluna bilər:

$$tg\alpha_{ij} = tg\Phi_{ij} = \frac{Y_{ij}}{X_{ij}} = \frac{Y_j - Y_i}{X_j - X_i}, \quad (13.21)$$

$$\cos\beta_{ij} = \cos\theta_{ij} = \frac{Z_{ij}}{R_{ij}} = \frac{Z_j - Z_i}{R_{ij}}, \quad (13.22)$$

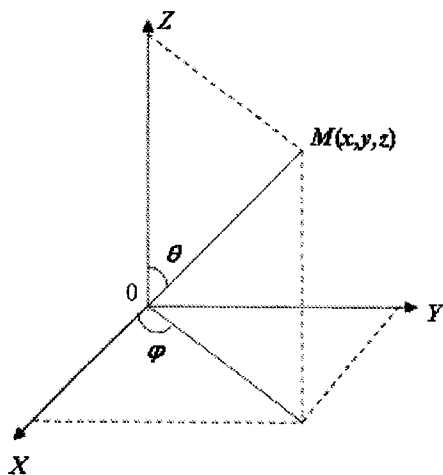
$\gamma_{ij} = 0$. Burada R_{ij} - i və j atomları arasındakı məsafədir:

$$R_{ij} = \left[(X_j - X_i)^2 + (Y_j - Y_i)^2 + (Z_j - Z_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (13.23)$$

III FƏSİL. MOLEKULYAR FUNKSIYALAR

§14. Sferik koordinatlar

Bir sıra kvantmexaniki məsələlərin həlli zamanı dekart koordinat sistemindən sferik koordinat sisteminə keçid zərurəti yaranır. Məsələn, hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyini sferik koordinatlarla ifadə etdikdə dəyişənlərin ayrılması metodunu tətbiq etmək və tənliyi hər biri yalnız bir dəyişəndən asılı üç tənliyə parçalamaq mümkün olur. Sferik koordinatları (r, θ, φ) kimi işarə edirlər. r koordinat başlanğıcını verilmiş nöqtə ilə birləşdirən radius-vektorun uzunluğu ($0 \leq r < \infty$), θ - radius-vektorla Z oxunun müsbət istiqaməti arasındakı bucaq ($0 \leq \theta \leq \pi$), φ – radius vektorun XOY müstəvisində proyeksiyası ilə X oxunun müsbət istiqaməti arasındakı bucaqdır ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$) (şəkil 14.1). Şəkildən göründüyü kimi, nöqtənin dekart koordinatları onun sferik koordinatları ilə aşağıdakı kimi ifadə olunur:



Şəkil 14.1.

$$\begin{aligned}
x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\
y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\
z &= r \cos \theta
\end{aligned}
\tag{14.1}$$

(14.1)-dən istifadə etməklə rθφ koordinatlarını dekart koordinatlarla da ifadə etmək olar.

$$\begin{aligned}
r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\
\varphi &= \arctg \frac{y}{x} \\
\theta &= \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}
\end{aligned}
\tag{14.2}$$

(14.1) və (14.2) düsturlarından istifadə etməklə

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}
\tag{14.3}$$

Laplas operatorunu sferik koordinatlarla ifadə edək. Bu məqsədlə $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ və $\frac{\partial}{\partial z}$ operatorlarını $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \theta}$ və $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ operatorları ilə ifadə etməliyik.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned}
\tag{14.4}$$

$\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \theta}$ və $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ törəmələrinin əmsallarını hesablamaq üçün

(14.2) münasibətindən və $y_1 = \sqrt{x}$, $y_2 = \arccos x$, $y_3 = \arctg x$ funksiyalarının törəmələri üçün aşağıdakı məlum ifadələrdən istifadə edək:

$$\begin{aligned} y_1' &= \frac{x'}{2\sqrt{x}} \\ y_2' &= -\frac{x'}{\sqrt{1-x^2}} \\ y_3' &= -\frac{x'}{1+x^2} \end{aligned} \quad (14.5)$$

Onda

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi; \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \varphi; \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{xz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{yz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r^2} = -\frac{\sin \theta}{r}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$$

Bu münasibətləri (14.4) nəzərə alaq. Onda

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta \sin\varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\varphi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (14.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta \sin\varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\varphi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

(14.6) münasibətləri ümumidir və digər operatorların, məsələn $\hat{M}^2$ - impuls momentinin kvadratı operatorunun təyində də istifadə etmək olar. (14.6) -ı ∇^2 -da nəzərə alaq.

$$\begin{aligned} \nabla^2 = \Delta &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \\ &+ \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta\varphi}^2 \end{aligned} \quad (14.7)$$

Burada

$$\nabla_{\theta\varphi}^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (14.8)$$

Sfera üçün Laplas operatorudur.

(14.1) münasibətlərindən istifadə etməklə sferik koordinatlarda dV həcm elementini də hesablamaq olar. Bu məqsədlə $\frac{dx}{dr}$, $\frac{dx}{d\theta}$ və $\frac{dx}{d\varphi}$; $\frac{dy}{dr}$, $\frac{dy}{d\theta}$ və $\frac{dy}{d\varphi}$; $\frac{dz}{dr}$, $\frac{dz}{d\theta}$ və $\frac{dz}{d\varphi}$ ifadələrini aşağıdakı

düsturda yerinə yazaq:

$$dV = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} dr d\theta d\varphi \quad (14.9)$$

$$\frac{dx}{dr} = \sin \theta \cos \varphi, \quad \frac{dx}{d\theta} = r \cos \theta \cos \varphi \quad \text{və} \quad \frac{dx}{d\varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi ;$$

$$\frac{dy}{dr} = \sin \theta \sin \varphi, \quad \frac{dy}{d\theta} = r \cos \theta \sin \varphi \quad \text{və} \quad \frac{dy}{d\varphi} = r \sin \theta \cos \varphi ;$$

$$\frac{dz}{dr} = \cos \theta, \quad \frac{dz}{d\theta} = -r \sin \theta \quad \text{və} \quad \frac{dz}{d\varphi} = 0 .$$

$$\begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & r \cos \theta \cos \varphi & -r \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & r \cos \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \varphi & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= \sin \theta \cos \varphi \begin{vmatrix} r \cos \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi \\ -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} -$$

$$- r \cos \theta \cos \varphi \begin{vmatrix} \sin \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta & 0 \end{vmatrix} -$$

$$- r \sin \theta \sin \varphi \begin{vmatrix} \sin \theta \sin \varphi & r \cos \theta \sin \varphi \\ \cos \theta & -r \sin \theta \end{vmatrix} =$$

$$= r^2 \sin^3 \theta \cos^2 \varphi + r^2 \sin \theta \cos^2 \theta \cos^2 \varphi +$$

$$+ r^2 \sin^3 \theta \sin^2 \varphi + r^2 \sin \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi =$$

$$= r^2 \sin^3 \theta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) + r^2 \sin \theta \cos^2 \theta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) =$$

$$= r^2 \sin^3 \theta + r^2 \sin \theta \cos^2 \theta = r^2 \sin \theta (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) = r^2 \sin \theta$$

Beləliklə, sferik koordinatlarda həcm elementini hesablamaq üçün

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (14.10)$$

düsturunu almış olarıq.

§15. Elliptik koordinatlar

Elliptik koordinatların necə daxil edildiyini nəzərdən keçirək. Başlanğıcları a , b və O nöqtələrində yerləşmiş $x_a y_a z_a$, $x_b y_b z_b$ və XYZ Dekart koordinat sistemləri götürək (şəkil 15.1). a və b nöqtələri arasındakı məsafə R və XYZ koordinat sisteminə nəzərən onların koordinatları $x=0$, $y=0$, $z=\mp R/2$ olsun. $x_a y_a z_a$, $x_b y_b z_b$ və XYZ koordinat sistemlərinin x və y oxları bir-birinə paraleldir. z_a və z_b oxları bir-birinə qarşı yönəlmişdir. Başlanğıcları a və b nöqtələrində yerləşən koordinat sistemlərində elektronun dekart və sferik koordinatları arasında əlaqə məlum

$$\begin{aligned} x_a &= r_a \sin \theta_a \cos \varphi_a, & y_a &= r_a \sin \theta_a \sin \varphi_a, & z_a &= r_a \cos \theta_a \\ x_b &= r_b \sin \theta_b \cos \varphi_b, & y_b &= r_b \sin \theta_b \sin \varphi_b, & z_b &= r_b \cos \theta_b \end{aligned} \quad (15.1)$$

düsturları ilə verilir. Fokusları a və b nöqtələri olan μ , ν , φ elliptik koordinatları aşağıdakı kimi daxil edilir:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{R}(r_a + r_b), \\ \nu &= \frac{1}{R}(r_a - r_b), \end{aligned} \quad (15.2)$$

$$\begin{aligned} r_a + r_b &= R\mu, & r_a - r_b &= R\nu, & \varphi &= \varphi_a = \varphi_b \\ r_a &= \frac{R}{2}(\mu + \nu), & r_b &= \frac{R}{2}(\mu - \nu) \end{aligned} \quad (15.3)$$

Aydındır ki, elliptik koordinatların dəyişmə oblastı

$$1 \leq \mu < \infty, \quad -1 \leq v \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (15.4)$$

kimidir. Şəkil 15.1.-dən istifadə etməklə göstərmək olar:

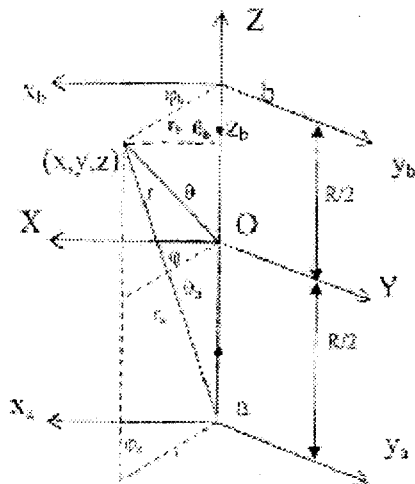
$$\begin{aligned} x_a = x_b = x &= \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - v^2)} \cos \varphi, \\ y_a = y_b = y &= \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - v^2)} \sin \varphi, \\ z_a = \frac{R}{2}(1 + \mu v), \quad z_b = \frac{R}{2}(1 - \mu v), \quad z &= \frac{R}{2} \mu v. \end{aligned} \quad (15.5)$$

Məlumdur ki, $r_a^2 = x_a^2 + y_a^2 + z_a^2$, $r_b^2 = x_b^2 + y_b^2 + z_b^2$. Birinci düsturdan ikinci düsürü çıxıaq. Onda alırıq: $r_a^2 - r_b^2 = z_a^2 - z_b^2$, buradan

$$R^2 \mu v = R(z_a - z_b). \quad \text{Şəkildən görünür ki, } z_a = \frac{R}{2} + z, \quad z_b = \frac{R}{2} - z.$$

$R^2 \mu v = R \cdot 2z$. Sonuncu düsurdan isə $z = \frac{R}{2} \mu v$ alırıq. Nəticədə

$$z_a = \frac{R}{2}(1 + \mu v), \quad z_b = \frac{R}{2}(1 - \mu v).$$



Şəkil 15.1. Koordinat sistemləri

Alınmış düsturlardan və şəkildən istifadə edərək

$$\cos \theta_a = \frac{R - z_b}{r_a} = \frac{R - \frac{R}{2}(1 - \mu\nu)}{\frac{R}{2}(\mu + \nu)} = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu},$$

$$\cos \theta_b = \frac{z_b}{r_b} = \frac{\frac{R}{2}(1 - \mu\nu)}{\frac{R}{2}(\mu - \nu)} = \frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu}$$

$$\sin \theta_a = \sqrt{1 - \cos^2 \theta_a} = \sqrt{1 - \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}\right)^2} = \frac{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}{\mu + \nu}$$

$$\sin \theta_b = \sqrt{1 - \cos^2 \theta_b} = \sqrt{1 - \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu}\right)^2} = \frac{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}{\mu - \nu}$$

hesablamış olarıq. Nəticədə dekart və elliptik koordinatlar arasında əlaqə düsturlarını almış olarıq:

$$x_a = x_b = x = r_a \sin \theta_a \cos \varphi = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \varphi,$$

$$y_a = y_b = y = r_a \sin \theta_a \sin \varphi = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \varphi.$$

$$z = \frac{R}{2} \mu\nu, \quad z_a = \frac{R}{2}(1 + \mu\nu), \quad z_b = \frac{R}{2}(1 - \mu\nu).$$

Burada xyz - başlanğıcı O nöqtəsində yerləşən XYZ koordinat sistemində elektronun dekart koordinatlarıdır. a və b nöqtələrinin (nüvələrin) bir-birinə qovuşduğu limit halı ($R = 0$) üçün

$$r_a = r_b = r, \quad \theta_a = \theta, \quad \theta_b = \pi - \theta, \quad z_a = r \cos \theta, \quad z_b = -r \cos \theta \quad (15.6)$$

yazmaq olar. Burada r, θ, φ başlanğıcı O nöqtəsində yerləşən XYZ koordinat sistemində (Şəkil 15.1) nöqtənin sferik koordinatlarıdır. Elliptik koordinatlarda həcm elementi

$$dV = dx dy dz = |J(\mu, \nu, \varphi)| d\mu d\nu d\varphi \quad (15.7)$$

kimi təyin olunur. Burada

$$J(\mu, \nu, \varphi) = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial x}{\partial \nu} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \nu} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial \nu} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \quad (15.8)$$

çevirmənin Yakobianıdır.

(15.7) düsturunun çıxarılmışına baxaq. Bunun üçün (15.6) düsturlarından istifadə edərək

$$\frac{\partial x}{\partial \mu}, \frac{\partial x}{\partial \nu} \text{ və } \frac{\partial x}{\partial \varphi}; \quad \frac{\partial y}{\partial \mu}, \frac{\partial y}{\partial \nu} \text{ və } \frac{\partial y}{\partial \varphi}; \quad \frac{\partial z}{\partial \mu}, \frac{\partial z}{\partial \nu} \text{ və } \frac{\partial z}{\partial \varphi}$$

kəmiyyətlərini hesablayaq:

$$\frac{\partial x}{\partial \mu} = \frac{R}{2} \cos \varphi \frac{2\mu\sqrt{1-\nu^2}}{2\sqrt{\mu^2-1}} = \frac{R}{2} \frac{\mu\sqrt{1-\nu^2}}{\sqrt{\mu^2-1}} \cos \varphi,$$

$$\frac{\partial x}{\partial \nu} = -\frac{R}{2} \cos \varphi \frac{2\nu\sqrt{1-\mu^2}}{2\sqrt{1-\nu^2}} = -\frac{R}{2} \frac{\nu\sqrt{1-\mu^2}}{\sqrt{1-\nu^2}} \cos \varphi$$

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -\frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)} \sin \varphi.$$

$$\frac{\partial y}{\partial \mu} = \frac{R}{2} \frac{2\mu}{2} \frac{\sqrt{1-\nu^2}}{\sqrt{\mu^2-1}} \sin \varphi = \frac{R}{2} \frac{\mu}{\sqrt{\mu^2-1}} \sqrt{1-\nu^2} \sin \varphi$$

$$\frac{\partial y}{\partial v} = -\frac{R}{2} \frac{2v}{2} \frac{\sqrt{\mu^2 - 1}}{\sqrt{1 - v^2}} \sin \varphi = -\frac{R}{2} v \frac{\sqrt{\mu^2 - 1}}{\sqrt{1 - v^2}} \sin \varphi$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - v^2)} \cos \varphi$$

$$\frac{\partial z}{\partial \mu} = \frac{R}{2} v \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{R}{2} \mu \frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0.$$

Bu ifadələri aşağıdakı düsturda nəzərə alaq:

$$\begin{aligned} J(\mu, v, \varphi) &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial \mu} \begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} - \frac{\partial x}{\partial v} \begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} + \frac{\partial x}{\partial \varphi} \begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial v} \\ \frac{\partial z}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial v} \end{vmatrix} = \\ &= \frac{\partial x}{\partial \mu} \frac{\partial y}{\partial v} \frac{\partial z}{\partial \varphi} - \frac{\partial x}{\partial \mu} \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial z}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial \mu} \frac{\partial z}{\partial \varphi} + \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial z}{\partial \mu} + \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial y}{\partial \mu} \frac{\partial z}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial y}{\partial v} \frac{\partial z}{\partial \mu} = \\ &= -\frac{R}{2} \frac{\mu \sqrt{1 - v^2}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \cos \varphi \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - v^2)} \cos \varphi \frac{R}{2} \mu - \\ &- \frac{R}{2} v \frac{\sqrt{\mu^2 - 1}}{\sqrt{1 - v^2}} \cos \varphi \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - v^2)} \cos \varphi \frac{R}{2} v - \\ &- \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - v^2)} \sin \varphi \frac{R}{2} \frac{\mu \sqrt{1 - v^2}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \sin \varphi \sin \varphi \frac{R}{2} \mu - \\ &- \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - v^2)} \sin \varphi \frac{R}{2} v \frac{\sqrt{\mu^2 - 1}}{\sqrt{1 - v^2}} \sin \varphi \frac{R}{2} v - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{R^3}{8} \mu^2 (1-v^2) \cos^2 \varphi - \frac{R^3}{8} v^2 (\mu^2 - 1) \cos^2 \varphi - \\
&\quad - \frac{R^3}{8} \mu^2 (1-v^2) \sin^2 \varphi - \frac{R^3}{8} v^2 (\mu^2 - 1) \sin^2 \varphi = \\
&= -\frac{R^3}{8} \mu^2 (1-v^2) (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) - \frac{R^3}{8} v^2 (\mu^2 - 1) (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) = \\
&= -\frac{R^3}{8} \mu^2 (1-v^2) - \frac{R^3}{8} v^2 (\mu^2 - 1) = -\frac{R^3}{8} [\mu^2 (1-v^2) + v^2 (\mu^2 - 1)] = \\
&= -\frac{R^3}{8} (\mu^2 - \mu^2 v^2 + \mu^2 v^2 - v^2) = -\frac{R^3}{8} (\mu^2 - v^2) = -\left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - v^2)
\end{aligned}$$

alınır. Beləliklə elliptik koordinat sistemində həcm elementini hesablamaq üçün

$$dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - v^2) d\mu dv d\varphi \text{ düsturunu almış olarıq.}$$

§16. $A_n(p)$ və $B_n(\beta)$ funksiyaları

Çoxlu sayda hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sleyter funksiyaları daxil olan molekulyar inteqrallar bəzi köməkçi funksiyalar vasitəsi ilə ifadə oluna bilər. Bu funksiyalar molekulyar köməkçi funksiyalar adlanır. Aşağıdakı kimi köməkçi funksiyalara baxaq:

$$A_n(p, z) = \int_z^\infty \mu^n e^{-p\mu} d\mu, \quad (16.1)$$

$$A_{-n}(p, z) = \int_z^\infty \mu^{-n} e^{-p\mu} d\mu. \quad (16.2)$$

Burada $z \geq 1$, $p > 0$ və n - müsbət tam ədəddir. Qeyd edək ki, $z=1$ olan xüsusi halda həmin köməkçi funksiyalar aşağıdakı sadə şəkə düşür:

$$A_n(p) = A_n(p, 1) = \int_1^{\infty} \mu^n e^{-p\mu} d\mu \quad (16.3)$$

$$A_{-n}(p) = A_{-n}(p, 1) = \int_1^{\infty} \mu^{-n} e^{-p\mu} d\mu. \quad (16.4)$$

(16.3) və (16.4) ifadələrini almaq üçün (16.1) və (16.2) - də $\mu = z\mu'$ kimi yeni inteqral dəyişəninə keçək. Onda

$$A_n(p, z) = z^{n+1} A_n(p \cdot z), \quad (16.5)$$

$$A_{-n}(p, z) = z^{-n+1} A_{-n}(p \cdot z). \quad (16.6)$$

alırıq. Ona görə də (16.3) və (16.4) düsturları ilə müəyyən olunan $A_n(p)$ və $A_{-n}(p)$ funksiyalarını öyrənməklə kifayətlənmək olar.

(16.3)-də $dv = e^{-p\mu} d\mu$, $u = \mu^n$ götürməklə

$$\int_a^b u dv = uv \Big|_a^b - \int_a^b v du \quad (16.7)$$

düsürəndən istifadə edərək hissə-hissə inteqrallama aparaq. Onda $A_n(p)$ və $A_{-n}(p)$ funksiyaları üçün aşağıdakı rekurent və analitik münasibətləri alırıq:

$$A_n(p) = \frac{e^{-p}}{p} + \frac{n}{p} A_{n-1}(p) = A_0(p) + \frac{n}{p} A_{n-1}(p). \quad (16.8)$$

$$A_n(p) = \frac{n! e^{-p}}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{p^s}{s!}. \quad (16.9)$$

$$A_{-n}(p) = \frac{1}{n-1} \left[e^{-p} - p A_{-n+1}(p) \right] \quad (16.10)$$

$$A_{-n}(p) = \frac{e^{-p}}{(n-1)!} \sum_{k=0}^{n-2} (n-2-k)! (-p)^k + \frac{(-p)^{n-1}}{(n-1)!} A_{-1}(p). \quad (16.11)$$

Qeyd edək ki,

$$A_0(p) = \int_1^{\infty} e^{-p\mu} d\mu = \frac{e^{-p}}{p}, \quad (16.12)$$

$$A_{-1}(p) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-p\mu}}{\mu} d\mu = \int_p^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx = -Ei(-p). \quad (16.13)$$

kimi təyin olunur. Burada

$$Ei(-p) = - \int_p^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (16.14)$$

integral üstlü funksiyaadır. Qeyd edək ki, (16.9) bərabərliyi aşağıdakı məşhur ifadədən də alınə bilər:

$$\begin{aligned} \int x^n e^{ax} dx &= e^{ax} \left[\frac{x^n}{a} + \sum_{k=1}^n \frac{(-1)^k n(n-1)\dots(n-k+1)}{a^{k+1}} x^{n-k} \right] = \\ &= \frac{(-1)^n n! e^{ax}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{k!} (ax)^k. \end{aligned} \quad (16.15)$$

(16.5), (16.6), (16.8) və (16.10) ifadələrindən istifadə etməklə (16.1) və (16.2) düsturları ilə müəyyən olunan funksiyalar üçün aşağıdakı rekurent münasibətləri alarıq:

$$A_n(p, z) = z^n \frac{e^{-pz}}{p} + \frac{n}{p} A_{n-1}(p, z) = z^n A_0(p, z) + \frac{n}{p} A_{n-1}(p, z) \quad (16.16)$$

$$A_{-n}(p, z) = \frac{1}{n-1} \left[z^{-n+1} e^{-pz} - p A_{-n+1}(p, z) \right] \quad (16.17)$$

Burada

$$A_0(p, z) = z \cdot A_0(p \cdot z) = \frac{e^{-pz}}{p}, \quad (16.18)$$

$$A_{-1}(p, z) = A_{-1}(p \cdot z) = -Ei(-pz). \quad (16.19)$$

(16.9)-zu (16.5)-də və (16.11)-i (16.6)-da nəzərə almaqla $A_n(p, z)$ və $A_{-n}(p, z)$ funksiyaları üçün aşağıdakı analitik ifadələri alırıq:

$$A_n(p, z) = \frac{n! e^{-pz}}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{z^s p^s}{s!}, \quad (16.20)$$

$$A_{-n}(p, z) = \frac{e^{-pz}}{(n-1)!} \sum_{k=0}^{n-2} (n-2-k)! z^{k-n+1} (-p)^k + \frac{(-p)^n}{(n-1)!} Ei(-pz). \quad (16.21)$$

Molekulyar integralları hesablayarkən

$$B_n(\beta) = \int_{-1}^1 v^n e^{-\beta v} dv \quad (16.22)$$

kimi funksiyyaya da rast gəlinir. Burada $\beta \geq 0$, n – müsbət tam ədəddir. (16.15) düsturundan istifadə etməklə $B_n(\beta)$ funksiyaları $A_n(\beta)$ funksiyaları vasitəsi ilə ifadə etmək olar:

$$B_n(\beta) = (-1)^{n+1} A_n(-\beta) - A_n(\beta), \quad \beta \neq 0. \quad (16.23)$$

Göründüyü kimi, $\beta = 0$ olduqda (16.23) düsturundan istifadə etmək olmaz. $\beta = 0$ olan halda $B_n(\beta)$ üçün aşağıdakı düstur alınır:

$$B_n(0) = \frac{1}{n+1} [1 + (-1)^n]. \quad (16.24)$$

§17. $Q_{NN'}^q(p, t)$ funksiyaları

Molekulyar integralları hesablayarkən

$$Q_{NN'}^q(p, t, z) = \int_{z-1}^{\infty} \int_0^1 (\mu\nu)^q (\mu+\nu)^N (\mu-\nu)^{N'} e^{-p\mu - pt\nu} d\mu d\nu. \quad (17.1)$$

kimi təyin olunan funksiyalararast gəlinir. Burada q, N və N' - müsbət tam ədədlərdir, z - isə $1 \leq z \leq \infty$ qiymətlərini ala bilər. Hesablamalar zamanı adətən $z=1$ olan hala rast gəlinir. Binomial hasil üçün

$$(\mu+\nu)^N (\mu-\nu)^{N'} = \sum_{m=0}^{N+N'} F_m(N, N') \mu^{N+N'-m} \nu^m. \quad (17.2)$$

düsturundan istifadə etməklə $Q_{NN'}^q(p, t, 1) \equiv Q_{NN'}^q(p, t)$ funksiyalarını $A_n(p)$ və $B_n(\beta)$ funksiyaları vasitəsi ilə ifadə etmək olar:

$$Q_{NN'}^q(p, t) = \sum_{m=0}^{N+N'} F_m(N, N') A_{N+N'+q-m}(p) B_{q+m}(pt). \quad (17.3)$$

Burada $F_m(N, N')$ binomial hasilin ayrılış əmsallarıdır. Bəzi hallarda

$$\bar{Q}_{NN'}^q(p, t) = \int_{-1}^{\infty} \int_0^1 (1+\mu\nu)^q (\mu+\nu)^N (\mu-\nu)^{N'} e^{-p\mu - pt\nu} d\mu d\nu, \quad (17.4)$$

kimi funksiyalara da rast gəlinir. Bu funksiyalar məlum

$$(\mu+\nu)^N = \sum_{m=0}^N F_m(N, 0) \cdot \mu^{N-m} \nu^m, \quad (17.5)$$

$$F_m(N, 0) = \frac{N!}{m!(N-m)!}. \quad (17.6)$$

binom düsturlarından istifadə etməklə $Q_{NN'}^q(p, t)$ funksiyaları vasitəsi ilə ifadə oluna bilər.

IV FƏSİL. ÇOXMƏRKƏZLİ İNTEQRALLARIN HESABLANMASI METODLARI

§18. Birmərkəzli örtmə, kinetik enerji və nüvəyə cazibə inteqrallarının hesablanması

Müasir dövrdə molekulların elektron quruluşunun öyrənilməsi üçün istifadə olunan ən məhsuldar metod Xartri-Fok-Rutanın (XFR) öz-özünə qərarlaşmış sahə təqribi metodudur. Bu metod sərbəst elektronlar modelinə əsaslanmışdır. XFR metodunda bir elektronlu dalğa funksiyaları, yəni molekulyar orbitallar (MO) bir qayda olaraq baxılan molekulu təşkil edən atomların sleyter funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılır. Molekulyar orbitalların ifadəsindəki atom orbitallarının (AO) əmsalları isə XFR tənliklərinin həllindən tapılır. Bundan sonra molekulu xarakterizə edən müxtəlif fiziki və kimyəvi parametrlərin orta kvantmexaniki qiymətləri bu əmsallar və uyğun molekulyar inteqrallar vasitəsilə ifadə olunur. Lakin bu əmsalların hesablanması XFR tənliklərindəki sleyter AO daxil olan çoxmərkəzli inteqralların hesablanması ilə əlaqədar olaraq meydana çıxan böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşır. Məhz buna görə də XFR tənliklərinə daxil olan çoxmərkəzli inteqralların Sleyter funksiyaları bazisində hesablanması üçün effektiv (əlverişli) metodikanın işlənib hazırlanması məsələsi molekul fizikasının mərkəzi problemlərindən biridir.

Molekulyar inteqralların hesablanması problemi hələ 1927-ci ildə Qaytler və London tərəfindən H_2 - molekulu üçün Şredinger tənliyini həll edərkən meydana çıxmışdır. Sonralar müxtəlif tədqiqatçılar daha mürəkkəb molekulların kvantmexaniki hesablanması zamanı meydana çıxan çoxmərkəzli inteqralların hesablanması üçün analitik ifadələr və ya rekurent düsturlar alınmasına cəhd göstərmişlər. Burada bir şeyi qeyd etmək lazımdır ki, əksər tədqiqatçılar fiziki baxımdan daha yararlı sleyter funksiyalarından deyil, digər növ funksiyalardan istifadə etməyə cəhd göstərmişlər. Sleyter funksiyaları fiziki baxımdan daha əlverişli (adekvat) olsa da bu funksiyalar daxil olan çoxmərkəzli molekulyar inteqralların hesablanması

ması böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşır. Lakin son 20-25 il ərzində yalnız sleyter funksiyaları bazisində molekulların hesablanması aparılması dünya alimləri tərəfindən mü-tərəqqi hal kimi qəbul olunmuşdur. Bununla əlaqədar olaraq çoxlu sayda tədqiqatçılar bəzi növ çoxmərkəzli inteqralları hesablamaq üçün müxtəlif üsullardan istifadə etmiş, bəzi hallar üçün analitik ifadələr tapmışlar. Lakin XFR tənliliklərinə daxil olan və yuxarıda göstərilən çoxmərkəzli inteqralların heç də hamısı üçün kompüter hesablamaları baxımından praktik cəhətdən əlverişli olan ümumi analitik ifadələrin alınması mümkün olmamışdır.

Sleyter funksiyaları molekulların kvantmexaniki hesablanması üçün fiziki baxımdan hələlik ən əlverişli (adekvat) bazis funksiyalarıdır. Lakin bu funksiyalar daxil olan çoxmərkəzli inteqralların praktik hesablanması böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşdığından, bu çətinliklərin aradan qaldırılması mühüm elmi əhəmiyyət kəsb edir. Bu çətinliklərin aradan qaldırılması sayəsində müasir kompüterlərdən istifadə etməklə maddənin müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənməyə imkan yaranardı.

XFR tənliliklərinə daxil olan birmərkəzli örtmə, kinetik enerji və nüvəyə cazibə inteqralları ümumi şəkildə (4.2), (4.3) və (4.4) düsturları ilə ifadə olunurlar. Bu ifadələrdə $\chi(i) \equiv \chi_{nim}(\xi; r, \theta, \varphi) \equiv (nlm)$ uyğun atomun nüvəsində mərkəzləşmiş həqiqi sleyter AO-larıdır və (5.17) düsturu ilə təyin olunur. (4.2) birmərkəzli örtmə inteqralları (5.19) düsturu ilə hesablanır. (4.3) birmərkəzli kinetik enerji inteqrallarını hesablayaq. Bu məqsədlə əvvəlcə ∇^2 Laplas operatorunun Sleyter funksiyasına təsirinə baxaq. ∇^2 Laplas operatorunun sferik koordinatlardakı (14.7) ifadəsini aşağıdakı kimi yazaq:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2. \quad (18.1)$$

Burada $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ sfera üçün Laplas operatorudur. Məlumdur ki, Sleyter funksiyalarının bucaqdan asılı hissəsi, yəni $S_{lm}(\theta, \varphi)$ həqiqi sferik funksiyaları $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ operatorunun məxsusi funksiyalarıdır:

$$\nabla_{\theta, \varphi}^2 S_{\ell m}(\theta, \varphi) = -\ell(\ell+1) S_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (18.2)$$

Laplas operatoru ilə Sleyter funksiyalarına təsir edək. Onda alırıq:

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^{n-1} e^{-\xi r}) = (n-1) r^{n-2} e^{-\xi r} - r^{n-1} \xi e^{-\xi r} \quad (18.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^{n-1} e^{-\xi r}) &= \frac{\partial}{\partial r} \left((n-1) r^{n-2} e^{-\xi r} - r^{n-1} \xi e^{-\xi r} \right) = \\ &= (n-1)(n-2) r^{n-3} e^{-\xi r} + (n-1) r^{n-2} (-\xi) e^{-\xi r} - \\ &- \xi (n-1) r^{n-2} e^{-\xi r} - \xi r^{n-1} e^{-\xi r} = (n-1)(n-2) r^{n-3} e^{-\xi r} - \\ &- 2\xi (n-1) r^{n-2} e^{-\xi r} + \xi^2 r^{n-1} e^{-\xi r} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \chi_{n\ell m}(\vec{\xi}, \vec{r}) &= \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} \left[(n-1)(n-2) r^{n-3} + \right. \\ &\left. + 2\xi (n-1) r^{n-2} + \xi^2 r^{n-1} \right] S_{\ell m}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (18.4)$$

$$\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \chi_{n\ell m}(\vec{\xi}, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} \left[2(n-1) r^{n-3} - 2\xi r^{n-2} \right] S_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2 \chi_{n\ell m}(\xi, \vec{r}) &= -\frac{1}{r^2} \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \ell(\ell+1) S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \\
&= -\frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-3} e^{-\xi r} \ell(\ell+1) S_{\ell m}(\theta, \varphi)
\end{aligned} \tag{18.5}$$

$$-\frac{1}{r} \nabla^2 \chi_{n\ell m}(\xi, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} [(n-1)(n-2)r^{n-3} - 2\xi(n-1)r^{n-2} +$$

$$+ \xi^2 r^{n-1} + 2(n-1)r^{n-3} - 2\xi r^{n-2} + r^{n-3} \ell(\ell+1)] S_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

$$\begin{aligned}
\nabla^2 \chi_{n\ell m}(\xi, \vec{r}) &= \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} \{[(n-1)(n-2) + 2(n-1) - \ell(\ell+1)]r^{n-3} - \\
&- 2\xi r^{n-2} - \xi^2 r^{n-1}\} S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} [(n+1)(n-\ell-1)r^{n-3} - 2\xi r^{n-2} - \\
&- \xi^2 r^{n-1}] S_{\ell m}(\theta, \varphi)
\end{aligned}$$

$$n^2 - n - \ell^2 - \ell = (n+\ell)(n-\ell) - (n+\ell) = (n+\ell)(n-\ell-1)$$

$$\frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} (n+1)(n-\ell-1) e^{-\xi r} r^{n-3} S_{\ell m}(\theta, \varphi) =$$

$$= \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} \frac{(2\xi)^{n-2+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2(n-2)!}} \frac{\sqrt{2(n+2)!}}{(2\xi)^{n-2+\frac{1}{2}}} e^{-\xi r} r^{n-2-1} (n+1)(n-\ell-1) S_{\ell m}(\theta, \varphi) =$$

$$\begin{aligned}
&= (2\xi)^2 \frac{\sqrt{(2n-4)!}}{\sqrt{(2n)!}} (n-2, \ell, m) (n+\ell) (n-\ell-1) = \\
&= \frac{4(n+\ell)(n-\ell-1)}{[2n(2n-1)(2n-2)(2n-3)]^{1/2}} (n-2, \ell, m) \\
&\frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} 2\xi r^{n-2} n S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \frac{(2\xi)^{n-1+1/2}}{\sqrt{2(n-2)!}} \frac{\sqrt{2(n-2)!}}{(2\xi)^{n-1+1/2}} e^{-\xi r} r^{n-2} 2\xi^n S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \\
&= \frac{4\xi^2 n}{\sqrt{2n(2n-1)!}} (n-1, \ell, m) = \xi^2 2 \left(\frac{2n}{2n-1} \right)^{1/2} (n-1, \ell, m) \\
&\frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \xi^2 r^{n-1} e^{-\xi r} S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \xi^2 (n, \ell, m) \\
&-\frac{1}{2} \nabla^2 \chi_{n\ell m}(\xi, \vec{r}) = -\frac{1}{2} \xi^2 \left[\frac{4(n+\ell)(n-\ell-1)}{[2n(2n-1)(2n-2)(2n-3)]^{1/2}} (n-2, \ell, m) - \right. \\
&\left. -2 \left(\frac{2n}{2n-1} \right)^{1/2} (n-1, \ell, m) + (n\ell m) \right] \tag{18.6}
\end{aligned}$$

Nüvəyə cazibə inteqrallını hesablamaq üçün $1/r$ operatoru ilə Sleyter funksiyasına təsir edək:

$$\frac{1}{r} (n\ell m) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-2} e^{-\xi r} S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \tag{18.7}$$

$$= \frac{(2\xi)^{n-1+1/2}}{\sqrt{(2(n-1))!}} \frac{(2\xi)}{\sqrt{(2n-1)2n}} r^{n-2} e^{-\xi r} = \frac{2\xi}{\sqrt{2n(2n-1)}} (n-1, \ell, m)$$

(18.6) və (18.7) ifadələrindən istifadə etməklə birmərkəzli kinetik enerji və nüvəyə cazibə inteqralları üçün aşağıdakı ifadələri almış olarıq:

$$\left[(n\ell m) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| (n'\ell' m') \right] =$$

$$= -\frac{1}{2} \xi'^2 \left\{ \frac{4(n'+\ell')(n'-\ell'-1)}{\sqrt{2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)}} [(n\ell m)(n'-2\ell' m')] - \right. \quad (18.8)$$

$$\left. -2 \left(\frac{2n'}{2n'-1} \right)^{1/2} [(n\ell m)(n'-1\ell' m')] + [(n\ell m)(n'\ell' m')] \right\}$$

$$\left[(n\ell m) \left| \frac{1}{r} \right| (n'\ell' m') \right] = \frac{2\xi^1}{\sqrt{2n'(2n'-1)}} [(n\ell m)(n'-1\ell' m')] \quad (18.9)$$

§19. Birmərkəzli ikielektronlu inteqralların hesablanması

Birmərkəzli ikielektronlu inteqrallar ümumi şəkildə (4.5) düsturu ilə təyin olunur. (4.5) inteqrallarını hesablamaq üçün aşağıdakı kimi potensial funksiyə daxil edək:

$$U(\vec{r}_2) = \int \chi_1(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi'_1(\vec{r}_1) dV_1 \quad (19.1)$$

(19.1) funksiyasını hesablamaq üçün $\frac{1}{r_{12}}$ kəmiyyətinin sferik koordinatlarda Laplas ayrılışından istifadə edək:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} S_{km}(\theta_1 \varphi_1) S_{km}(\theta_2 \varphi_2) \quad (19.2)$$

Burada $(r_1\theta_1\varphi_1)$ - I elektronun $(r_2\theta_2\varphi_2)$ isə II elektronun sferik koordinatlarıdır. $r_<$ və $r_>$ uyğun olaraq r_1 və r_2 kəmiyyətlərindən kiçiyi və böyüyüdür. (19.2)-ni (19.1)-də nəzərə alaraq. Bir nöqtədə mərkəzləşmiş iki həqiqi sferik funksiyanın hasilinin ayrılış düsturundan və həqiqi sferik funksiyaların ortonormallıq şərtindən istifadə edək. Onda

$$U(\vec{r}_2) = \int \chi_1(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi'_1(\vec{r}_1) dV_1 =$$

$$= \sum_{km} \frac{4\pi}{2k+1} C^{k|m}_1(\ell_1 m_1, \ell'_1 m'_1) A^m_{m_1, m'_1} S_{km}(\theta_2 \varphi_2) \cdot R^k(n_1, n'_1, r_2) \quad (19.3)$$

alırıq. Burada

$$R^k(n_1, n'_1; r_2) = \int_0^\infty R_{n_1}(r_1) R_{n'_1}(r_1) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} r_1^2 dr_1 =$$

$$= \frac{(2\xi_1)^{n_1+\frac{1}{2}} (2\xi'_1)^{n'_1+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_1)! (2n'_1)!}} \int_0^\infty r_1^{n_1+n'_1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)r_1} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} dr_1 \quad (19.4)$$

işarə edilmişdir. (19.4) daxil olan integralı hesablayaq.

$$R = \int_0^\infty r_1^{n_1+n'_1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)r_1} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} dr_1 = \int_0^{r_2} r_1^{n_1+n'_1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)r_1} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} dr_1 +$$

$$+ \int_{r_2}^\infty r_1^{n_1+n'_1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)r_1} \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} dr_1 = \int_0^\infty r_1^{n_1+n'_1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)r_1} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} dr_1 -$$

$$- \int_{r_2}^\infty r_1^{n_1+n'_1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)r_1} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} dr_1 + \int_{r_2}^\infty r_1^{n_1+n'_1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)r_1} \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} dr_1 =$$

$$= \int_0^\infty \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{n_1+n'_1+k} r_2^{n_1+n'_1-1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)\frac{r_1}{r_2} r_2} dr_1 - \int_{r_2}^\infty \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{n_1+n'_1+k} r_2^{n_1+n'_1-1} e^{-(\xi_1+\xi'_1)\frac{r_1}{r_2} r_2} dr_1 +$$

$$+ \int_{r_2}^{\infty} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{n_1+n'_1-k-1} r_2^{n_1+n'_1-1} e^{-\left(\xi_1+\xi'_1\right) \frac{r_1}{r_2}} dr_1;$$

$x = \frac{r_1}{r_2}$, $p = \bar{\xi}_1 r_2$, $\bar{\xi}_1 = \frac{1}{2}(\xi_1 + \xi'_1)$, $t = \frac{\xi_1 - \xi'_1}{\xi_1 + \xi'_1}$, $dr_1 = r_2 dx$ işarə-ləmələrini daxil edək. Onda (6.4) və (16.9) münasibətlərindən istifadə edərək R kəmiyyətini aşağıdakı kimi hesablaya bilərik:

$$\begin{aligned} R &= r_2^{n_1+n'_1} \int_0^{\infty} x^{n_1+n'_1+k} e^{-2px} dx - r_2^{n_1+n'_1} \int_1^{\infty} x^{n_1+n'_1+k} e^{-2px} dx + \\ &+ r_2^{n_1+n'_1} \int_1^{\infty} x^{n_1+n'_1-k-1} e^{-2px} dx = r_2^{n_1+n'_1} \frac{(n_1+n'_1+k)!}{(2p)^{n_1+n'_1+k+1}} - r_2^{n_1+n'_1} \frac{(n_1+n'_1+k)!}{(2p)^{n_1+n'_1+k+1}} \times \\ &\times e^{-2p} \sum_{s=0}^{n_1+n'_1+k} \frac{(2p)^s}{s!} + r_2^{n_1+n'_1} \frac{(n_1+n'_1-k-1)!}{(2p)^{n_1+n'_1-k}} e^{-2p} \sum_{s=0}^{n_1+n'_1-k-1} \frac{(2p)^s}{s!} = \\ &= r_2^{n_1+n'_1} \frac{(n_1+n'_1+k)!}{(2p)^{n_1+n'_1} (2p)^{k+1}} \left[1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{n_1+n'_1+k} \frac{(2p)^s}{s!} + \right. \\ &+ e^{-2p} \frac{(n_1+n'_1-k-1)!}{(n_1+n'_1+k)!} \sum_{s=0}^{n_1+n'_1-k-1} \frac{(2p)^{s+2k+1}}{s!} \left. \right] = r_2^{n_1+n'_1} \frac{(n_1+n'_1+k)!}{(2p)^{n_1+n'_1} (2p)^{k+1}} \\ &\left[1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{n_1+n'_1-1+k} \frac{(2p)^s}{s!} - \frac{(2p)^{n_1+n'_1+k}}{(n_1+n'_1+k)!} + \frac{(2p)^{n_1+n'_1+k}}{(n_1+n'_1+k)!} + \right. \\ &+ e^{-2p} \sum_{s=2k+1}^{n_1+n'_1-1+k} \frac{(n_1+n'_1-1-k)!}{(n_1+n'_1+1+k+1)!} \frac{(2p)^s}{(s-2k-1)!} \left. \right] = r_2^{n_1+n'_1} \frac{(n_1+n'_1+k)!}{(2p)^{n_1+n'_1} (2p)^{k+1}} \times \\ &\times \left[1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{n_1+n'_1-1+k} \left(\frac{1}{s!} - \frac{(n_1+n'_1-1-k)!}{(n_1+n'_1-1+k+1)! (s-2k-1)!} \right) \cdot (2p)^s \right] \end{aligned}$$

S üzrə cəmin sərhədi 0-dan götürülmüşdür. Bu zaman nəzərə alınmışdır ki, mənfi faktoriallar cəmə pay vermirlər. Onda

$$R = r_2^{n_1+n'_1} \frac{(n_1+n'_1+k)!}{(2p)^{n_1+n'_1} (2p)^{k+1}} \left[1 - e^{-2p} \sum_{S=0}^{n_1+n'_1-1+k} \gamma_S^k (n_1+n'_1-1) \cdot (2p)^S \right] \quad (19.5)$$

R -in ifadəsini (19.3)-lə müəyyən olunan R^k -da nəzərə alsaq aşağıdakı yekun ifadə alınar.

$$R^k(n_1, n'_1, r_2) = 2\bar{\xi}_1 N_{n_1 n'_1}(1, t) \frac{(n_1+n'_1+k)!}{(2\bar{\xi}_1 r_2)^{k+1}} \left[1 - e^{-2\bar{\xi}_1 r_2} \sum_{S=0}^{n_1+n'_1-1+k} \times \right. \\ \left. \times \gamma_S^k (n_1+n'_1-1) \cdot (2\bar{\xi}_1 r_2)^S \right] \quad (19.6)$$

R^k -nün ifadəsini birmərkəzli potensial funksiyada nəzərə alsaq birmərkəzli potensial funksiya üçün aşağıdakı yekun ifadəni alarıq:

$$U(\vec{r}_2) = 2\bar{\xi}_1 N_{n_1 n'_1}(1, t) \sum_{LM} \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \times C^{L|M|}(\ell_1 m_1 \ell' m') \cdot A_{m_1 m'_1}^M \cdot \frac{(n_1+n'_1+L)!}{(2\bar{\xi}_1 r_2)^{k+1}} \times \\ \times \left[1 - e^{-2\bar{\xi}_1 r_2} \sum_{S=0}^{n_1+n'_1-1+L} \gamma_S^L (n_1+n'_1-1) \cdot (2\bar{\xi}_1 r_2)^S \right] S_{LM}(\theta_2 \varphi_2) \quad (19.7)$$

(19.6) və (19.7)-də

$$\gamma_s^k(N) = \begin{cases} \frac{1}{s!}, & \text{при } s \leq 2k+1 \\ \frac{1}{s!} - \frac{(N-k)!}{(N+k+1)!(s-2k-1)!}, & \text{при } s > 2k+1. \end{cases} \quad (19.8)$$

işarə edilmişdir. $N_{nn'}(1, t)$ kəmiyyətləri (6.20) düsturu ilə hesablanır.

Birmərkəzli potensial funksiyadan istifadə etməklə birmərkəzli ikielektronlu integralları aşağıdakı kimi ifadə edə bilərik:

$$\left[(n_1 \ell_1 m_1)(n_2 \ell_2 m_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_1 \ell'_1 m'_1)(n'_2 \ell'_2 m'_2) \right] = \int U(\vec{r}_2) \chi_2(\xi_2^1 \vec{r}_2) \chi'_2(\xi_2^1 \vec{r}_1) dV_2 \quad (19.9)$$

(19.9)-də ikinci elektronun koordinatlarına görə integrallama aparsaq birmərkəzli ikielektronlu integrallar üçün aşağıdakı yekun analitik ifadə alarıq:

$$\begin{aligned} & \left[(n_1 \ell_1 m_1)(n_2 \ell_2 m_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_1 \ell'_1 m'_1)(n'_2 \ell'_2 m'_2) \right] = \\ & = 2\xi_1 N_{n_1 \ell_1}(1, t_1) N_{n_2 \ell_2}(1, t_2) \sum_{LM} C^{L|M|}(\ell_1 m_1, \ell'_1 m'_1) \times \\ & \times C^{L|M|}(\ell_2 m_2, \ell'_2 m'_2) A_{m_1 m'_1}^M \cdot A_{m_2 m'_2}^M (n_1 + n'_1 + L) \times \\ & \times (n_2 + n'_2 - L - 1)! (\xi_1 / \xi_2)^L \cdot \left[1 - \sum_{S=0}^{n_1 + n'_1 - 1 + L} \frac{(\xi_1 / \xi_2)^S}{(1 + \xi_1 / \xi_2)^{n_2 + n'_2 - L}} \times \right. \\ & \left. \times \frac{(n_2 + n'_2 + S - L - 1)!}{(n_2 + n'_2 - L - 1)!} \gamma_S^L (n_1 + n'_1 - 1) \right] \end{aligned} \quad (19.10)$$

(19.10) ifadəsində aşağıdakı kimi işarələmələrdən istifadə olunmuşdur:

$$\xi_2 = \frac{1}{2} (\xi_2 + \xi_2^1), \quad t_2 = (\xi_2 - \xi_2^1) / (\xi_2 + \xi_2^1) \quad (19.11)$$

Çoxlu miqdar kompüter hesablamaları ilə müəyyən olunmuşdur ki, (19.10) ifadəsi kvant ədədlərinin istənilən mümkün qiymətlərində yararlıdır.

§ 20. Molekulyar koordinat sisteminə ikimərkəzli örmə integrallarının hesablanması

Molekulları elektron quruluşunun öyrənilməsində Sleyter atom orbitalı örmə integrallarının rolu çox böyükdür. Bu integrallar həm XFR tənliliklərinə daxil olur, həm də kinetik enerji və nüvəyə cazibə integralları örmə integralları ilə ifadə olunur. İki-, üç- və dörd

mərkəzli ikielektronlu inteqrallar Sleyter funksiyalarının köçürmə düsturu vasitəsilə birmərkəzli inteqralların sırası şəklində ifadə olunur. Sıranın əmsalları örtmə inteqrallarıdır. Birmərkəzli örtmə inteqralları (5.19) düsturu ilə hesablanma bildiyindən bu paragrafda molekulyar koordinat sistemində həqiqi Sleyter atom orbitalları daxil olan ikimərkəzli örtmə inteqralları üçün ümumi analitik ifadənin alınması məsələsinə baxılır. Koordinat sistemlərinin Eyler bucaqları qədər dönməsi zamanı həqiqi Sleyter atom orbitallarının çevrilməsi düsturlarından istifadə edərək örtmə inteqralları üçün ümumi analitik ifadə alınır. Bu ifadə əsasında kompüter proqramları tərtib olunmuşdur.

İkimərkəzli örtmə inteqrallarını hesablamaq üçün adətən başlanğıcları molekuldakı a və b nüvələrində yerləşən və oxları molekul üçün ümumi olan XYZ koordinat sisteminin oxlarına paralel olan iki dənə $x_a y_a z_a$ və $x_b y_b z_b$ koordinat sistemləri daxil edilir. Lakin qeyd olunduğu kimi, ikimərkəzli örtmə inteqrallarının hesablanması Z oxları bir-birinə qarşı yönəlmiş $x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərində daha əlverişlidir. $x_a y_a z_a$ və $x_b y_b z_b$ koordinat sistemlərindən $x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərinə keçid ilkin koordinat sistemlərinin oxlarının α, β, γ Eyler bucaqları qədər dönməsi ilə həyata keçirilir. Koordinat sistemlərinin Eyler bucaqları qədər döndərilməsi nəticəsində $\chi_{nm}(\xi, \vec{r})$ həqiqi Sleyter atom orbitalları daxil olan

$$\begin{aligned} [(n_a \ell_a m_a)(n_b \ell_b m_b)] &= S_{n_a \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}(\xi_a, \xi_b; \vec{R}_{ab}) = \\ &= \int \chi_{n_a \ell_a m_a}(\xi_a, \vec{r}_a) \chi_{n_b \ell_b m_b}(\xi_b, \vec{r}_b) d\vec{v} \end{aligned} \quad (20.1)$$

ikimərkəzli örtmə inteqrallarının molekulyar koordinat sistemində çevrilməsi üçün düsturun tapılmasına baxaq. Bu məqsədlə nəzərə almaq lazımdır ki, həqiqi Sleyter atom orbitallarının sferik hissəsi olan $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$ funksiyaları $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ kompleks sferik funksiyaları ilə aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər:

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{(-i)^{\delta_{m,-m}}}{\sqrt{2(1+\delta_{m0})}} [Y_{\ell|m|}(\theta, \varphi) + \varepsilon_m Y_{\ell-|m|}(\theta, \varphi)] \quad (20.2)$$

burada $i = \sqrt{-1}$ - xəyali vahid və

$$\delta_{m,-m} = \begin{cases} 0, & m \geq 0 \\ 1, & m < 0 \end{cases}, \quad \varepsilon_m = \varepsilon_{m0} \quad (20.3)$$

işarə edilmişdir. $\varepsilon_{mm'}$ - işarə simvoludur. $\varepsilon_{mm'} = \pm 1$ və özü də 1-in qarşısındakı işarə m və m' -in işarələri hasili ilə müəyyən olunur.

(20.1)-də $\vec{R}_{ab}$ a və b mərkəzlərini birləşdirən radius-vektordur. $\vec{R}_{ab}$ -in R_{ab} - qiyməti və onun θ və Φ sferik bucaqları a və b mərkəzlərinin molekul üçün ümumi olan koordinat sisteminə $X_a Y_a Z_a$ və $X_b Y_b Z_b$ koordinatları ilə aşağıdakı kimi ifadə olunurlar:

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{Y_b - Y_a}{X_b - X_a}, \quad \cos \theta = \frac{Z_b - Z_a}{R_{ab}}, \quad (20.4)$$

$$R_{ab} = [(X_b - X_a)^2 + (Y_b - Y_a)^2 + (Z_b - Z_a)^2]^{1/2}$$

Həqiqi sferik funksiyaların $S_{\ell_a m_a} S_{\ell_b m_b} \equiv S_{\ell_a m_a}^* S_{\ell_b m_b}$ eyniliyindən və kompleks sferik funksiyaları üçün

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sum_{\sigma=-\ell}^{\ell} D_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) Y_{\ell\sigma}(\theta, \varphi) \quad (20.5)$$

bərabərliyindən istifadə etsək örtmə integralları üçün aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$\begin{aligned}
S_{n_a \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}(\xi_b, \xi_b; \vec{R}_{ab}) = \\
= \frac{(i)^{\delta_{m_a, -|m_a|}} (-i)^{\delta_{m_b, -|m_b|}}}{2\sqrt{(1+\delta_{m_a 0})(1+\delta_{m_b 0})}} \sigma \sum_{\sigma=-\ell}^{\ell} [D_{|m_a|\sigma}^{*\ell_a} D_{|m_b|\sigma}^{\ell_b} + \\
+ \varepsilon_{m_a} D_{-|m_a|\sigma}^{*\ell_a} D_{|m_b|\sigma}^{\ell_b} + \varepsilon_{m_b} D_{|m_a|\sigma}^{*\ell_a} D_{-|m_b|\sigma}^{\ell_b} + \\
+ \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} D_{-|m_a|\sigma}^{*\ell_a} D_{-|m_b|\sigma}^{\ell_b}] S_{n_a \ell_a \sigma, n_b \ell_b \sigma}(\xi_a, \xi_b; R_{ab})
\end{aligned} \quad (20.6)$$

Burada

$$D_{m\sigma}^{\ell}(\alpha\beta\gamma) = e^{im\alpha + i\sigma\gamma} d_{m\sigma}^{\ell}(\beta) \quad (20.7)$$

və $d_{m\sigma}^{\ell}(\beta)$ kəmiyyətləri (13.4) düsturu ilə müəyyən olunur.

$$\sum_{\sigma=-\ell}^{\ell} D_{|m_a|\sigma}^{*\ell_a} D_{|m_b|\sigma}^{\ell_b} = \sum_{\lambda=0}^{\ell} \frac{1}{1+\delta_{\lambda 0}} [D_{\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{\gamma_a -\lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b -\lambda}^{\ell_b}] \quad (20.8)$$

olduğunu nəzərə alsaq (20.6) aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\begin{aligned}
S_{n_a \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}(\xi_a, \xi_b; \vec{R}_{ab}) = \\
= \frac{(i)^{\delta_{m_a, -|m_a|}} (-i)^{\delta_{m_b, -|m_b|}}}{2\sqrt{(1+\delta_{m_a 0})(1+\delta_{m_b 0})}} \sum_{\lambda=0}^{\ell} \frac{1}{1+\delta_{\lambda 0}} [(D_{\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{\gamma_a -\lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b -\lambda}^{\ell_b}) + \\
+ \varepsilon_{m_a} (D_{-\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{-\gamma_a -\lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b -\lambda}^{\ell_b}) + \varepsilon_{m_b} (D_{\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{\gamma_a -\lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b -\lambda}^{\ell_b}) + \\
+ \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} (D_{\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{\gamma_a -\lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b -\lambda}^{\ell_b})] S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(\xi_a, \xi_b; R_{ab})
\end{aligned} \quad (20.9)$$

Burada $\lambda = |\sigma|$, $\gamma_a = |m_a|$, $\gamma_b = |m_b|$ işarə edilmişdir və $S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda} - x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərində həqiqi Sleyter atom

orbitalları daxil olan ötürmə integrallarıdır.

$D_{m\lambda}^\ell$ - əmsallarının xassələrindən istifadə etməklə göstərmək olar ki,

$$D_{m\lambda}^{*\ell} D_{m'\lambda}^{\ell'} + D_{m-\lambda}^{*\ell} D_{m'-\lambda}^{\ell'} = \quad (20.10)$$

$$= (-1)^{-m+m'} \sum_{L=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \left[1 + (-1)^{\ell+\ell'-L} \right] \times C_{-mm', -m+m'}^{\ell\ell'L} C_{-\lambda\lambda}^{\ell\ell'L} Y_{-m+m'}^{(\theta, \Phi)}$$

Burada

$$C_{m_1 m_2 M}^{j_1 j_2 J} = (-1)^{\frac{1}{2}(|m_1|+|m_1|+|m_2|+|m_2|+|M|+|M|)} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M) \quad (20.11)$$

işarə edilmişdir və $(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M)$ Qlebs-Qordan əmsallarıdır və onlar aşağıdakı kimi təyin olunurlar:

$$\begin{aligned} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M) &= \delta_{M, m_1+m_2} \times \\ &\times \left[\frac{(2J+1)^2 F_{j_1+j_2-J}(j_1 j_2 + J - 1, 0)}{(2j_1+1)(2j_2+1) F_{j_1-j_2+J}(j_1 j_2 + J + 1, 0)} \times \right. \\ &\times \left. \frac{F_{J+M}(2J, 0)}{F_{j_2-j_1+J}(j_1+j_2+J+1, 0) F_{j_1+m_1}(2j_1, 0) F_{j_2+m_2}(2j_2, 0)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_n (-1)^n F_n(j_1+j_2-J, 0) F_{j_2+m_2-n}(J+M, 0) \times \\ &\times F_{j_1-m_1-n}(J-M, 0) \end{aligned} \quad (20.12)$$

Burada $F_m(N, 0)$ binom əmsallarıdır və cəmin indeksi aşağıdakı intervallarda qiymət ala bilər:

$$\begin{aligned} \max[o, j, -m, -(J-M), j_2 + m_2 - (J+M)] \leq n \leq \\ \leq \min[j_1 + j_2 - J, j_1 - m_1, j_2 + m_2] \end{aligned} \quad (20.13)$$

$C_{m_1 m_2 M}^{j_1 j_2 J}$ kəmiyyətləri aşağıdakı münasibəti ödəyir:

$$C_{mm'M}^{\ell\ell'L} = (-1)^{\ell\ell'-L} C_{-m,-m'-M}^{\ell\ell'L} \quad (20.14)$$

(20.10) və (20.14) münasibətlərindən istifadə etməklə (20.9) ifadəsindəki orta mötərizədəki ifadələri aşağıdakı kimi çevirək:

$$\begin{aligned} (D_{\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{\gamma_a - \lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b - \lambda}^{\ell_b}) + \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} (D_{-\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{-\gamma_a - \lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b - \lambda}^{\ell_b}) = \\ = (-1)^{-\gamma_a + \gamma_b} \sum_{L=|\ell_a - \ell_b|}^{\ell_a + \ell_b} \sqrt{\frac{2}{2L+1}} [1 + (-1)^{\ell_a + \ell_b - L}] C_{-\gamma_a \gamma_b, -\gamma_a + \gamma_b}^{\ell_a \ell_b L} \times \end{aligned} \quad (20.15)$$

$$\begin{aligned} \times C_{-\lambda \lambda o}^{\ell_a \ell_b L} P_{L|-\gamma_a + \gamma_b|}(\cos \beta) \{ [1 + \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} (-1)^{\ell_a + \ell_b - L}] \cos(\gamma_a + \gamma_b) \alpha + \\ + i [1 - \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} (-1)^{\ell_a + \ell_b - L}] \sin(-\gamma_a + \gamma_b) \alpha \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{m_a} (D_{-\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{-\gamma_a - \lambda}^{*\ell_a} D_{\gamma_b - \lambda}^{\ell_b}) + \varepsilon_{m_b} (D_{\gamma_a \lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b \lambda}^{\ell_b} + D_{\gamma_a - \lambda}^{*\ell_a} D_{-\gamma_b - \lambda}^{\ell_b}) = \\ = (-1)^{-\gamma_a + \gamma_b} \sum_{L=|\ell_a - \ell_b|}^{\ell_a + \ell_b} \sqrt{\frac{2}{2L+1}} [1 + (-1)^{\ell_a + \ell_b - L}] C_{\gamma_a \gamma_b, \gamma_a + \gamma_b}^{\ell_a \ell_b L} \times \end{aligned} \quad (20.16)$$

$$\begin{aligned} \times C_{-\lambda \lambda o}^{\ell_a \ell_b L} P_{L, \gamma_a + \gamma_b}(\cos \beta) \varepsilon_{m_a} \{ [1 + \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} (-1)^{\ell_a + \ell_b - L}] \cos(\gamma_a + \gamma_b) \alpha + \\ + i [1 - \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} (-1)^{\ell_a + \ell_b - L}] \sin(-\gamma_a + \gamma_b) \alpha \} \end{aligned}$$

$$(i)^{\delta_{M_a, -|m_a|}} (-i)^{\delta_{M_b, -|m_b|}} = \begin{cases} 1, & \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} = 1 \\ -i\varepsilon_{m_a}, & \varepsilon_{m_a} \varepsilon_{m_b} = -1 \end{cases} \quad (20.17)$$

olduğunu nəzərə alaraq və (20.14)-ni nəzərə almaqla xəyali hissələr sıfıra bərabər etməklə koordinat sistemlərinin Eyler bucaqları qədər döndərilməsi nəticəsində həqiqi Sleyter atom orbitalları daxil olan ikimərkəzli örtmə integrallarının çevrilməsi üçün aşağıdakı son ifadəni almış oluruq:

$$\begin{aligned} S_{n_a \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}(\xi_a, \xi_b; R_{ab}) &= \\ &= \sum_{\lambda=0}^{\ell} T_{\ell_a m_a, \ell_b m_b}^{\lambda}(\theta, \Phi) S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(\xi_a, \xi_b; R_{ab}) \end{aligned} \quad (20.18)$$

Burada çevirmənin əmsalları aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\begin{aligned} T_{\ell_a m_a, \ell_b m_b}^{\lambda}(\theta, \Phi) &= \\ &= \frac{(-1)^{\gamma_a + \gamma_b}}{(1 + \delta_{\lambda 0}) \sqrt{(1 + \delta_{m_a 0})(1 + \delta_{m_b 0})}} \sum_{i=\pm 1}^{\ell_a + \ell_b} \sum_{L=|\ell_a - \ell_b|}^{\ell_a + \ell_b} \left[1 + (-1)^{\ell_a + \ell_b - L} \right] \times \\ &\times (\varepsilon_{m_a})^{\delta_{i, \varepsilon_{m_a m_b}}} C_{i\gamma_a, \gamma_b, i\gamma_a + \gamma_b}^{\ell_a \ell_b L} C_{-\lambda 0}^{\ell_a \ell_b L} (\varepsilon_{i\gamma_a + \gamma_b})^{\delta_{\varepsilon_{m_a m_b}, -1}} \times \\ &\times \sqrt{\frac{2\pi(1 + \delta_{i\gamma_a + \gamma_b, 0})}{2L + 1}} S_{L, \varepsilon_{m_a m_b} |i\gamma_a + \gamma_b|}(\theta, \Phi) \end{aligned} \quad (20.19)$$

Qeyd edək ki, (20.19)-də $i\gamma_a + \gamma_b = 0$ və $\varepsilon_{m_a m_b} = -1$ olduqda həqiqi sferik funksiyalarının sıfıra bərabər götürmək lazımdır, yəni $S_{L, -0} = 0$. (20.19) ifadəsindən görünür ki, həqiqi Sleyter atom orbitalları daxil olan ikimərkəzli örtmə integrallarının

koordinat sistemlərinin Eyler bucaqları qədər döndərilməsi nəticəsində çevrilməsi əmsalları (20.4) düsturuna əsasən son nəticədə a və b mərkəzlərinin XYZ molekulyar koordinat sisteminə nəzərən dekart koordinatlarından asılı olan həqiqi sferik funksiyalarla ifadə olunurlar. $\vec{R}_{ab}$ radius-vektoru molekul üçün ümumi olan XYZ koordinat sisteminin Z oxu istiqamətində ($\theta = \pi$, $\Phi = 0$) yönəldikdə (20.19)-də δ - simvol meydana çıxır:

$$S_{n_a \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}(\xi_a, \xi_b; \vec{R}_{ab}) = \\ = \delta_{m_a m_b} S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(\xi_a, \xi_b; R_{ab}) \cdot \begin{cases} 1; & \theta = 0, \Phi = 0 \\ (-1)^{\ell_a + \ell_b}; & \theta = \pi, \Phi = 0 \end{cases} \quad (20.20)$$

Burada $\lambda = |m_a| = |m_b|$ işarə edilmişdir.

Molekul fizikasında hal-hazırda fizika baxımından məqbul sayılan bazis funksiyaları kimi Sleyter atom orbitallarından istifadə edildiyi üçün (20.18) və (20.19) ifadələrindən istifadə etməklə $x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərində ikimərkəzli örtmə inteqralları üçün Sleyter funksiyalarının ixtiyari həndəsi xüsusiyyətləri və kvant ədədlərinin mümkün olan ixtiyari kombinasiyaları üçün doğru olan və kompüter hesablamaları aparmaq üçün yararlı olan ümumi analitik ifadənin tapılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Qeyd edək ki, XX əsrin 50-60-cı illərində ikimərkəzli örtmə inteqrallarını hesablamaq üçün kvant ədədlərinin bəzi xüsusi qiymətlərində analitik ifadələr təklif edilmiş və cədvəllər tərtib olunmuşdur. Lakin sonralar (20.18) və (20.19)-nin sağ tərəfindəki

$$(n_a \ell_a \lambda | n_b \ell_b \lambda) = \int \chi_a(l) \chi_b(l) dv_l \quad (20.21)$$

ikimərkəzli örtmə inteqralları üçün $x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərində ümumi analitik ifadələr tapmaq mümkün olmuşdur. Burada $(n \ell \lambda) \equiv \chi_{n \ell \lambda}(\xi, r \theta \varphi)$ - Sleyter atom orbitallarıdır.

(20.21) inteqralını hesablamaq üçün χ_a və χ_b -nin yerinə

onların (5.17) ifadələrini yazsaq, elliptik koordinatlara keçsək və $\varphi = \varphi_a = \varphi_b$ bucağı üzrə inteqrallama aparsaq

$$\begin{aligned} (n_a \ell_a \lambda | n_b \ell_b \lambda) &= (-1)^{\ell_b - \lambda} N_{n_a n_b}(p, t) \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\mu + \nu)^{n_a} (\mu - \nu)^{n_b} \times \\ &\times e^{-p\mu - t\nu} P_{\ell_a \lambda} \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right) P_{\ell_b \lambda} \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} \right) d\mu d\nu \end{aligned} \quad (20.22)$$

alırıq. Burada

$$P_{\ell_a \lambda}(\cos \theta_a) = P_{\ell_a \lambda} \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right) \text{ və } P_{\ell_b \lambda}(\cos \theta_b) = P_{\ell_b \lambda} \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} \right)$$

birleşmiş normalanmış Lejandr funksiyalarıdır,

$$p = \frac{R}{2}(\xi_a + \xi_b), \quad t = \frac{\xi_a - \xi_b}{\xi_a + \xi_b} \quad (20.23)$$

işarə edilmişdir və $N_{n_a n_b}(p, t)$ kəmiyyətləri (6.21) düsturu ilə təyin olunur.

a və b nöqtələrində mərkəzləşmiş iki birləşmiş normalanmış Lejandr funksiyalarının hasilinin ayrılışı üçün məlum olan

$$\begin{aligned} T_{\ell\lambda, \ell'\lambda'}^\Lambda(\mu, \nu) &= [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\Lambda - (\lambda + \lambda')/2} P_{\ell\lambda} \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right) P_{\ell'\lambda'} \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} \right) = \\ &= \sum_{\alpha = -(2\Lambda - \lambda)}^{\ell} \sum_{\beta = \ell'}^{\lambda'} \sum_{q=0}^{\alpha + \beta + 2\Lambda - \lambda - \lambda'} g_{\alpha\beta}^q(\ell\lambda, \ell'\lambda'; \Lambda) \frac{(\mu\nu)^q}{(\mu + \nu)^\alpha (\mu - \nu)^\beta} \end{aligned} \quad (20.24)$$

ifadəsini və binomial hasil üçün

$$(\mu + \nu)^N (\mu - \nu)^{N'} = \sum_{m=0}^{N+N'} F_m(N, N') \mu^{N+N'-m} \nu^m \quad (20.25)$$

düsturunu (20.22)-da nəzərə alsaq

$$\begin{aligned}
 (n_a \ell_a \lambda | n_b \ell_b \lambda) = \\
 = (-1)^{\ell_b - \lambda} N_{n_a n_b}(p, t) \sum_{\alpha = -\lambda}^{\ell_a} \sum_{\beta = \lambda}^{\ell_b} \sum_{q=0}^{\ell + \beta} g_{\alpha\beta}^q(\ell_a \lambda, \ell_b \lambda; \lambda) \times \\
 \times \sum_{m=0}^{n_a - \alpha + n_b - \beta} F_m(n_a - \alpha, n_b - \beta) A_{n_a - \alpha + n_b - \beta + q - m}(p) B_{q+m}(p, t)
 \end{aligned} \quad (20.26)$$

olar. (20.24)-də λ, λ' və Λ - müsbət tam ədədlərdir, $\lambda = \lambda'$ olduqda $\Lambda = \lambda$ götürülməlidir. $\left[(\mu^2 - 1)(1 - v^2) \right]^{\Lambda - (\lambda + \lambda')/2}$ vuruğu λ və λ' -in tək qiymətlərində $P_{\ell\lambda}$ birləşmiş normalanmış Lejandr funksiyalarının ifadələrində meydana çıxan radikalları (kökləri) aradan qaldırmaq üçün daxil edilmişdir:

$$g_{\alpha\beta}^q(\ell\lambda, \ell'\lambda'; \Lambda) = g_{\alpha\beta}^o(\ell\lambda, \ell'\lambda'; \Lambda) F_q(\alpha + 2\Lambda - \lambda, \beta - \lambda'), \quad (20.27)$$

$$g_{\alpha\beta}^q(\ell\lambda, \ell'\lambda'; \Lambda) = \sum_{i=0}^{\Lambda} (-1)^i F_i(\Lambda, o) D_{\alpha+2\Lambda-2i}^{\ell\lambda} D_{\beta}^{\ell'\lambda'}, \quad (20.28)$$

$$D_{\beta}^{\ell\lambda} = (-1)^{\frac{1}{2}(\ell-\beta)} \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-\lambda)!}{2(\ell+\lambda)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \frac{(\ell+\beta)!}{2^{\ell} \left[\frac{1}{2}(\ell-\beta) \right]! \left[\frac{1}{2}(\ell+\beta) \right]! (\beta-\lambda)!}. \quad (20.29)$$

Burada $\ell \pm \alpha$ və $\ell' \pm \alpha$ tək olduqda $g_{\alpha\beta}^o(\ell\lambda, \ell'\lambda'; \Lambda)$ əmsalları və mənfi ədədlərin faktorialı daxil olan hədlər də sıfıra bərabər götürülməlidir. (20.26)-da $A_n(p)$ və $B_n(\beta)$ kəmiyyətləri molekulyar funksiyalardır.

Qeyd edək ki, $A_n(p)$ və $B_n(\beta)$ funksiyaları uyğun elmi ədəbiyyatda kifayət qədər yaxşı tətbiq olunmuşlar və p, β və n parametrlərindən asılı olaraq ədədi qiymətlər cədvəllər tərtib olunmuşdur.

Yuxarıda şərh olunanlardan aydın olur ki, $x'_a y'_a z'_a$ və $x'_b y'_b z'_b$ koordinat sistemlərində kompleks Sleyter funksiyaları bazisində örtmə integralları uyğun həqiqi Sleyter funksiyaları bazisində örtmə integralları bərabərdir. (20.26) düsturu əsasında örtmə integrallarını kompüterdə hesablamaq üçün lazım olan alqoritm və proqram BDU Nanomaterialların kimyəvi fizika kafedrasında tərtib olunmuşdur. Bu proqramdan istifadə etməklə kompüter hesablamaları aparmaqla əvvəlki dövrlərdə ikimərkəzli örtmə integralları üçün kvant ədədlərinin və parametrlərin ayrı-ayrı xüsusi qiymətləri üçün tərtib olunmuş ədədi qiymətlər cədvəlləri xüsusi hal kimi dərhal alınır. Bundan başqa, ikimərkəzli örtmə integralları üçün əvvəlki illərdə tapılmış ayrı-ayrı analitik ifadələr də (20.26) düsturundan xüsusi hallar kimi alınır.

Qeyd olunduğu kimi örtmə integralları XFR tənliliklərinin bir- və ikimərkəzli kinetik enerji və nüvəyə cazibə integrallarının, eləcə də köçürmə düsturu tətbiq olunmaqla iki-, üç- və dördmərkəzli iki elektronlu integrallarının hesablanması xüsusi rol oynayır. Yarım-empirik metodların tətbiqində də örtmə integralları mühüm əhəmiyyət kəsb edir. (2.51), (2.52) və (2.59) düsturları əsasında örtmə integralları üçün kompüter proqramı tərtib olunmuşdur. Proqramın tərtib olunmasında BDU "Nanomaterialların kimyəvi fizikası" kafedrasının əməkdaşları yaxından iştirak etmişlər. Proqram $A_n(\rho)$ və $B_n(\beta)$ molekulyar köməkçi funksiyaları, birləşmiş normallaşmış Lejandr polinomu $P_{\ell|m}(\cos \theta)$, həqiqi sferik funksiyalar $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$, binomal hasilin əmsalları - $F_m(N, N')$, Qlebs-Qordan əmsalları - $(j_1 j_2 m_1 m_2 / JM)$ üçün alt proqramlardan və baş proqramdan ibarətdir.

Örtmə integralları üçün tərtib olunmuş proqramın işlənməsi üçün ona aşağıdakı verilənləri daxil etmək lazımdır:

- atom orbitallarının n - baş, ℓ - orbital və m - maqnit kvant ədədlərinin qiymətləri;
- atom orbitallarının hansı atoma aid olduğunu bildirən "mərkəzin növü" parametrini;

- atom orbitallarının ξ - eksponensial parametrlərinin qiymətlərini;
- atom nüvələrinin molekulyar koordinat sistemindəki Dekart koordinatlarını.

Verilənlər proqrama atom vahidləri də daxil edilir.

Hazırlanmış proqram əsasında XYZ molekulyar koordinat sistemində NH_3 , BH_3 və CH_4 molekullarının XFR metodu ilə kvantmexaniki hesablamaları zamanı meydana çıxan bəzi örtmə inteqrallarının qiymətləri hesablanmış və hesablamaların nəticələrdə cədvəllərdə verilmişdir. Çoxlu miqdar kompüter hesablamaları ilə müəyyən olunmuşdur ki, örtmə inteqralları üçün alınmış analitik ifadələr və tərtib olunmuş kompüter proqramları kvant ədədlərinin istənilən mümkün qiymətləri üçün yararlıdırlar. Hesablamalar zamanı NH_3 , BH_3 və CH_4 molekullarının XYZ koordinat sisteminin başlanğıcı, uyğun olaraq, N , B və C atomlarında yerləşdirilmişdir. $\vec{R}_{NH_i} = \vec{R}_i (i=1,2,3)$ və $\vec{R}_{BH_k} = \vec{R}_k (k=1,2,3)$ işarə edilmişdir. NH_3 və BH_3 molekullarında H atomlarının koordinatları Cədvəl 20.1.-də verilmişdir. CH_4 molekulu üçün isə lazımı məlumatlar, yəni atomların koordinatları, bucaqlar və Sleyter atom orbitalları üçün ξ parametrinin qiymətləri hər bir cədvəldə ayrıca verilmişdir.

Cədvəl 20.1

NH_3 və BH_3 molekullarında H atomlarının koordinatları (a.v)

Molekul	Atom	x	y	z
NH_3	H_1	1,770596	0,000000	-0,718964
	H_2	-0,885298	1,533381	-0,718964
	H_3	-0,885298	-1,533381	-0,718964
BH_3	H_1	2,300000	0,000000	0,000000
	H_2	-1,150000	1,991858	0,000000
	H_3	-1,150000	-1,991858	0,000000

Cədvəl 20.2

NH_3 molekulu üçün ikimərkəzli örtmə inteqrallarının
 n' -dən ($n=2, \ell=1, m=-1, \ell'=3, m'=-2, \xi=1, \xi'=5, i=2,3$),
 ℓ' -dən ($n=2, \ell=1, m=-1, n'=18, m'=-2, \xi=1, \xi'=5, i=2,3$) və
 m' -dən ($n=2, \ell=1, m=-1, n'=18, \ell'=8, \xi=1, \xi'=5, i=2,3$)
 asılı olaraq hesablanmış qiymətləri

n'	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}$	ℓ'	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}$	m'	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}$
4	0,012940	4	-0,027371	-6	0,000000
6	0,038574	6	-0,006904	-4	0,003187
8	0,078725	8	0,002696	-2	0,002696
10	0,124151	10	-0,000603	0	0,001661
12	0,163078	12	0,000070	2	0,000429
14	0,187887	14	0,000070	4	-0,002459
16	0,196961	16	0,000036	6	-0,001015
18	0,192801				

Cədvəl 20.3

NH_3 molekulu üçün ikimərkəzli örtmə inteqrallarının R_i -də asılı olaraq
 hesablanmış qiymətləri ($n=2, \ell=1, m=-1, n'=18, \ell'=8, m'=-4,$
 $\xi=1, \xi'=5, i=2,3; \theta_1=\theta_2=\theta_3=112,6^\circ, \Phi_1=180^\circ, \Phi_2=300^\circ, \Phi_3=60^\circ$)

R_i (a.v)	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\xi, \xi', \bar{R}_i)$	R_i (a.v)	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\xi, \xi', \bar{R}_i)$
1	0,000067	6	0,000603
2	0,003992	7	-0,001094
3	0,017104	8	-0,000870
4	0,018646	9	-0,000459
5	0,007769		

Cədvəl 20.4

BH_3 molekulu üçün ikimərkəzli örtmə integrallarının
 ℓ' -dən ($n=2, \ell=1, m=-1, n'=18, m'=-2, \xi=1, \xi'=5, k=2,3$),
 m' -dən ($n=2, \ell=1, m=-1, n'=18, \ell'=8, \xi=1, \xi'=5, k=2,3$) və
 R_k -dən ($n=2, \ell=1, m=-1, n'=18, \ell'=8, m'=-4$,
 $\xi=1, \xi'=5, i=2,3; \theta_1=\theta_2=\theta_3=90^\circ, \Phi_1=180^\circ, \Phi_2=300^\circ, \Phi_3=60^\circ$)
 asılı olaraq hesablanmış qiymətləri

ℓ'	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}$	m'	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}$	R_i (a.v)	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\xi, \xi', R_i)$
4	-0,123386	-8	0,017571	1	-0,000073
6	0,025434	-6	-0,000000	2	-0,004363
8	-0,006150	-4	0,008144	3	-0,001141
10	0,0011767	-2	-0,006150	4	-0,020758
12	-0,000594	0	-0,003651	5	-0,009029
14	0,000189	2	-0,001003	6	-0,001065
16	0,000189	4	0,006134	7	0,000976
	-0,000002	6	0,006110	8	0,000852
		8	-0,006142	9	0,000462
				10	0,000212

Cədvəl 20.5

CH_4 molekulu üçün ikimərkəzli ($100/n\ell m$) örtmə integrallarının n, ℓ və m -dən
 asılı olaraq hesablanmış qiymətləri ($\xi=\xi'=1, X_H=1,8856185$ a.v.

$$Y_H=0, Z_H=0,666667 \text{ a.v. } X_C=Y_C=Z_C=0)$$

ℓ	0	1		2		
m	0	0	1	0	1	2
n						
1	0,586453					
2	0,664155	-0,195484	-0,552913			
3	0,587742	-0,182296	-0,515610	-0,110583	0,180581	0,255380
4	0,450146	-0,143520	-0,405937	-0,087148	0,142312	0,201259
5	0,313817	-0,101448	-0,286938	-0,061074	0,099733	0,141044
6	0,205152	-0,066730	-0,188741	-0,039636	0,064725	0,091535
7	0,128155	-0,041768	-0,118137	-0,024432	0,039897	0,056423
8	0,077449	-0,025236	-0,071378	-0,014536	0,023737	0,033569
9	0,045657	-0,014857	-0,042022	-0,008433	0,013772	0,019476
10	0,026404	-0,008576	-0,024257	-0,004804	0,007844	0,011093

ℓ	3			
$m \backslash n$	0	1	2	3
4	0,056987	-0,035893	-0,080258	-0,092674
5	0,038814	-0,024447	-0,054664	-0,063121
6	0,024390	-0,015361	-0,034349	-0,039663
7	0,014547	-0,009162	-0,020487	-0,023656
8	0,008386	-0,005282	-0,011810	-0,013637
9	0,004726	-0,002977	-0,006656	-0,007686
10	0,002622	-0,001652	-0,003693	-0,004264

ℓ	4			
$m \backslash n$	0	1	2	3
5	0,000590	-0,026373	-0,005275	0,027911
6	0,000353	-0,015803	-0,003161	0,016725
7	0,000201	-0,008979	-0,001796	0,009502
8	0,000110	-0,004939	-0,000988	0,005227
9	0,000060	-0,002664	-0,000533	0,002820
10	0,000032	-0,001421	-0,000284	0,001504

ℓ	5			
$m \backslash n$	0	1	2	3
6	-0,004596	0,001865	0,006978	0,000000
7	-0,002458	0,000997	0,003731	0,000000
8	-0,001273	0,000516	0,001932	0,000000
9	-0,000648	0,000263	0,000984	0,000000
10	-0,000328	0,000133	0,000498	0,000000

ℓ	6			
$m \backslash n$	0	1	2	3
7	0,000669	0,001291	-0,000825	-0,001554
8	0,000323	0,000623	-0,000398	-0,000750
9	0,000153	0,000296	-0,000189	-0,000357
10	0,000073	0,000140	-0,000090	-0,000169

**§21. İkimərkəzli kinetik enerji, nüvəyə cazibə və
üçmərkəzli nüvəyə cazibə integrallarının
molekulyar koordinat sistemində analitik ifadəsi**

Bu integrallar ümumi şəkildə (4.7), (4.8), (4.9) və (4.13) düsturları ilə ifadə olunurlar. (18.6) və (18.7) düsturlarından istifadə etməklə (4.7) və (4.8) integrallarını ikimərkəzli örtmə integralları ilə ifadə etmək olur:

$$\left[(n_a \ell_a m_a) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| (n_b \ell_b m_b) \right] = -\frac{\xi_b^2}{2} [(n_a \ell_a m_a) | (n_b \ell_b m_b)] -$$

$$-2 \sqrt{\frac{2n_b}{2n_b-1}} [(n_a \ell_a m_a) | (n_b-1 \ell_b m_b)] + \frac{4(n_b + \ell_b)(n_b - \ell_b - 1)}{\sqrt{2n_b(2n_b-1)(2n_b-2)(2n_b-3)}} \times$$

$$\times [(n_a \ell_a m_a) | (n_b-2 \ell_b m_b)], \quad (21.1)$$

$$\left[(n_a \ell_a m_a) \left| \frac{1}{r_b} \right| (n_b \ell_b m_b) \right] = \frac{2\xi_b}{\sqrt{2n_b(2n_b-1)}} [(n_a \ell_a m_a) | (n_b-1 \ell_b m_b)] \quad (21.2)$$

(4.9) və (4.13) integrallarını hesablamaq üçün Sleyter funksiyalarının (12.19) köçürmə düsturundan istifadə olunur. $(n'_a \ell'_a m'_a)$ və $(n_c \ell_c m_c)$ orbitallarını b nöqtəsində mərkəzləşmiş Sleyter funksiyaları ilə ifadə etməklə hər iki integralı (4.8) nüvəyə cazibə integrallarının sırası kimi göstərmək olar:

$$\left[(n_a \ell_a m_a) \left| \frac{1}{r_b} \right| (n'_a \ell'_a m'_a) \right] =$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n_b=1}^N \sum_{\ell_b=0}^{n_b-1} \sum_{m_b=-\ell_b}^{\ell_b} V_{n'_a \ell'_a m'_a, n_b \ell_b m_b}^N \times \left[(n_a \ell_a m_a) \left| \frac{1}{r_b} \right| (n_b \ell_b m_b) \right] \quad (21.3)$$

$$\left[(n_a \ell_a m_a) \left| \frac{1}{r_b} \right| (n_c \ell_c m_c) \right] =$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n_b=1}^N \sum_{\ell_b=0}^{n_b-1} \sum_{m_b=-\ell_b}^{\ell_b} V_{n_c \ell_c m_c, n_b \ell_b m_b}^N \times \left[(n_a \ell_a m_a) \left| \frac{1}{r_b} \right| (n_b \ell_b m_b) \right] \quad (21.4)$$

§22. İkimərkəzli, üçmərkəzli və dördmərkəzli ikielektronlu inteqralların hesablanması

XFR tənliliklərinə daxil olan iki-, üç- və dördmərkəzli ikielektronlu inteqrallar (4.10)-(4.17) düsturları ilə ifadə olunurlar. Qeyd edək ki, sleyter AO daxil olan bu növ inteqralların hesablanması məsələsi molekulyar fizikasının ən mühüm və aktual problemi olaraq qalır. Elmi ədəbiyyatda həmin inteqrallar üçün ümumi şəklidə analitik ifadə mövcud deyildir və bu da molekulların elektron quruluşunun nəzəri tədqiqinin həyata keçirilməsində böyük çətinliklərə səbəb olur. Bəzən bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün həmin inteqralları müəyyən təcrübə faktları əsasında bəzi fiziki mülahizələrə əsasən qiymətləndirərək XFR tənliliklərini həll edirlər. Bu cür qiymətləndirmə metodikası əsasında yarım-empirik kvantkimyəvi metodlar meydana çıxmışdır ki, onların da verdiyi nəticələr çoxlu sayda incə effektləri öyrənməyə yaramır. Buna görə də iki-, üç- və dördmərkəzli inteqrallarının mümkün qədər dəqiq hesablanması zərurəti meydana çıxır. İki-, üç- və dördmərkəzli inteqrallarının hesablanması üçün bir nöqtədə mərkəzləşmiş sleyter funksiyalarını fəzanın digər nöqtəsində mərkəzləşmiş sleyter funksiyaları üzrə sıraya ayırmaq üçün (12.19) düsturundan istifadə olunur. Bu düsturu (4.10)-(4.17) inteqrallarında bir neçə dəfə tətbiq etməklə həmin inteqralları birmərkəzli ikielektronlu inteqralları vasitəsilə ifadə etmək olar ki, onlar üçün də (19.11) ümumi analitik ifadəsi alınmışdır. İkimərkəzli mübadilə inteqralı üçün köçürmə düsturu bir dəfə, ikimərkəzli kulon, mübadilə, üçmərkəzli hibrid, üçmərkəzli mübadilə inteqralları üçün köçürmə düsturu iki dəfə və dördmərkəzli inteqrallar üçün üç dəfə tətbiq olunmalıdır. Alınan ifadələr eyni xarakterli olduğundan onlardan yalnız biri ikimərkəzli hibrid inteqralı üçün analitik ifadə verilir:

$$\begin{aligned}
& \left[(n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n''_a \ell''_a m''_a)(n_b \ell_b m_b) \right] = \\
& = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n''=1_a}^N \sum_{\ell''_a=0}^{n''_a-1} \sum_{m''_a=-\ell''_a}^{\ell''_a} V_{n_b \ell_b m_b, n''_a \ell''_a m''_a}^N \times \\
& \times \left[(n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n''_a \ell''_a m''_a)(n'''_a \ell'''_a m'''_a) \right]
\end{aligned} \tag{22.1}$$

Sıranın əmsalları olan V^N kəmiyyətləri örtmə integralları ilə ifadə olunurlar.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə. Maddənin quruluşu. Bakı, 2011, 408s.
2. Muxtarov A. İ. Kvant mexanikası. Bakı 2007, 660s.
3. Mürsəlov T.M., Qəhrəmanov N.F. Molekul fizikası. Sumqayıt 2006, 419s.
4. Məsimov E.Ə., Mürsəlov T.M. Atom fizikası. Bakı, 2003, 912s.
5. Nəbiyev N.S. Kvant kimyəvi yarımempirik metodlar. Bakı 2002, 67s.
6. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, Ростов на/д., Феникс, 2010, 560с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М., Физматлит, 2004, 752с.
8. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М., Мир, 2001, 336с.
9. Бете Г. Квантовая механика. М., 1965, 333с.
10. Фларри Р. Квантовая химия. М., Мир, 1985, 472с.
11. Gradshteyn I.S. and Ryzhik I.M. Tables of integral, Sums, Series and Products. Academic Press, New York, 2000, p.720.
12. Гусейнов И.И., Пашаев Ф.Г. и др. Расчет интегралов перекрывания между орбиталями Слейтеровского типа с использованием преобразования Фурье. Ж.Стр.Химии, Т.30, 1989, с.183-185.
13. Гусейнов И.И., Пашаев Ф.Г. и др. Использование преобразования трансляции Слейтеровских функций при расчете многоцентровых интегралов. Ж.Стр.Химии, Т.26, 1985, с.172-175.
14. Pashaev F.H. Use of Filter Steinborn B and Guseinov Q_{ns}^q auxiliary funtions in Evaluation of Two Center Overlap Integrals over Slater Type Orbitals. J.Math.Chem., V45, p.884-890
15. Guseinov I.I. Evaluation of Two-center Overlap and Nuclear – Attraction over Slater Type Orbitals with Integer and Noninteger Principial Quantum Numbers. Int.J.Quantium Chem., 2003, V91, p.62-64.
16. Guseinov I.I. Expansion of Slater Type Orbitals About a Displaced Center and Evaluation of Multicenter Electron-Repulsion Integrals. Phys.Rev.A. 1985, 31.2831-2833p.

MÜƏLLİFLƏR HAQQINDA

Paşayev Faiq Heydər oğlu. 1977-ci ildə ADU-nun fizika fakültəsinin əyani şöbəsini bitirmişdir. «Molekul fizikası» və «Kvant kimyası» fənnlərini təhsilin bakalavr, «Atomun kvant nəzəriyyəsi» və «Molekulun kvant nəzəriyyəsi» fənnlərini təhsilin magistratura pillələrində tədris edir. Atom və molekulların kvantmexaniki tədqiqi, molekulların electron quruluşunun kvantmexaniki hesablanması üçün Sleyter funksiyaları bazisində proqram təminatının hazırlanmasında iştirak etmişdir. Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi 120-dən artıq elmi işin müəllifidir.

Hal-hazırda dosent əvəzi vəzifəsində işləyir. Nanotexnologiya sahəsində nanosistemlərin nəzəri tədqiqi üzrə mütəxəssisdir.

Həsənov Arzuman Qardaşxan oğlu. 1981-ci ildə ADU-nun tətbiqi riyaziyyat fakültəsinin əyani şöbəsini bitirmişdir. «Nanosistemlərin riyazi modelləşdirilməsi», «Nanoquruluşların kompüter hesablanması» və «Atom və molekul fizikasında riyazi metodlar» fənnlərini təhsilin magistraturası pilləsində tədris edir. Molekulların electron quruluşunun kvantmexaniki hesablanması üçün Sleyter funksiyaları bazisində proqram təminatının hazırlanmasında iştirak etmişdir. Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi, 87 elmi işin və nanotexnologiya sahəsində ali məktəblər üçün «Nanotexnologiyadan laboratoriyaisləri» adlı dərs vəsaitinin həmmüəllifidir. Müxtəlif ölkə və beynəlxalq qrant layihələrində iştirak etmişdir.

Hal-hazırda tədris laboratoriyasının müdiri vəzifəsində işləyir. Nanotexnologiya sahəsində nanosistemlərin riyazi modelləşdirilməsi və kompüter tədqiqi üzrə mütəxəssisdir.

Tel.: (99412) 5387217(iş), Mobil: (99470) 7157236,

Skype: hasanovarzuman

Veb sahifə: <http://nanomaterials.bsu.edu.az>

E-mail: hasanovarzuman@hotmail.com, arzuman@bsu.az

Nəşriyyatın direktoru: M.Şəfiyev
Texniki redaktor: S.Namazova
Dizayn və səhifələnmə: S.Namazova
Korrektor: M.R.Vahabova

“Müəllim” nəşriyyatında çap olunmuşdur.

Çapa imzalanmış 06.05.2013. Sifariş № 110.

Kağız formatı 60×84^{1/16}. Şərti 7,75 ç.v.

Tiraj 300.