

**T.M. Mürsəlov, N.F. Qəhrəmanov**

# **MOLEKUL FİZİKASI**

*Azərbaycan Respublikası Təhsil  
Nazirliyinin Elmi- Metodik Şurası  
«Fizika» bölməsinin 07.03.2006-cı  
il tarixli, 16 nömrəli iclas  
protokolu ilə təsdiq edilmişdir.*

**Sumqayıt 2006**

539

+ M95

3

*Dərs vəsaiti ali məktəblərin fizika və kimya fakültələrinin bakalavrları, magistrantları və aspirantları üçün nəzərdə tutulmuşdur. Dərs vəsaitində molekul fizikasının yaranması, molekullar üçün Şredinger tənliyi, molekul fizikasında istifadə olunan kvantmexaniki hesablama metodları, kimyəvi rabitənin növləri, molekullarda izomerlik, molekulların fəza quruluşu, elektron quruluşu və reaksiyaya girmək qabiliyyəti və s. kimi məsələlər tarixi xronoloji ardıcılıqla müasir fizika təsəvvürləri əsasında şərh edilmişdir.*

*Elmi redaktor :*

*prof. S.A. Axundov.*

*Rəy verənlər:*

*prof. S. Hacıyev, prof. M. Zərbəliyev, dos. Ə. Qılmanov.*

Məlumdur ki, atom anlayışı hələ eramızdan əvvəl IV əsrdə yunan alimi Demokrit tərəfindən daxil edilmişdir. Demokritə görə atom maddənin bölünməyən ən kiçik hissəciyi hesab olunurdu. Atomun bölünməzliyi haqqında təsəvvür XIX əsrin axırları XX əsrin əvvəllərinə qədər elmdə hökm sürmüşdür. Lakin bu dövrdə alimlər atomun bölünməzliyini şübhə altına alan və atomun mürəkkəb daxili quruluşa malik olduğunu göstərən bir çox təkzib olunmaz təcrübi faktlar müəyyən etdilər. Beləliklə, hal-hazırda «Atom fizikası» adlanan elm sahəsi yaranaraq inkişaf etməyə başladı. Bütün bu məsələlər «E.Ə.Məsimov, T.M.Mürselov «Atom fizikası», Bakı, 2002, 912s.» dərsliyində ətraflı şərh olunmuşdur.

XIX əsrdə kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin yaranması ilə əlaqədar olaraq belə fərz olunurdu ki, məhdud sayda atomlar birləşərək molekul adlanan hissəciklər əmələ gətirə bilər və molekul maddənin bir çox fiziki və kimyəvi xassələrinin daşıyıcısı olan «kiçik kütlə»dir. Deməli, maddələr yalnız atomlardan deyil, həm də molekulardan ibarətdir. Fizikada və kimyada formalaşmış bu fikirdən istifadə edərək bəzən obrazlı şəkildə deyirlər: ailə cəmiyyətin molekuludur.

Molekulyar-kinetik nəzəriyyədə əksər hallarda atom və molekul arasında heç bir fərq qoyulmur və belə hesab edilir ki, atomun özü elə biratomlu molekuldur. Çünki bu nəzəriyyədə həmin hissəciklərin daxili quruluşu nəzərə alınmır. Molekulyar fizikada da molekulaların daxili quruluşunu nəzərə almadan molekulardan təşkil olunmuş qazların və mayələrin makroskopik xassələri öyrənilir. Məhz buna görə də «molekul fizikası» və «molekulyar fizika» anlayışlarını eyniləşdirmək olmaz.

Molekul fizikası bir elm sahəsi kimi yalnız kvant mexanikası yarandıqdan sonra meydana gəlmiş, inkişaf edərək formalaşmış və bu gün də inkişaf etməkdədir. Molekul fizikası müasir fizikanın nəzəri əsasını təşkil edən kvant mexanikası qanunlarını tətbiq etməklə molekulaların elektron quruluşunu, rəqsi hərəkətini və fırlanma hərəkətini, bu hərəkət növlərinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsirini,

molekulların fəza quruluşunu, reaksiyaya girmək qabiliyyətini və s. öyrənən bir elm sahəsidir. Bu cür yanaşdıqda belə hesab etmək olar ki, molekul fizikasının yaranması tarixi Qaytler və London tərəfindən hidrogen molekulunu üçün Şredinger tənliyinin həll edilərək bu molekulda homopolyar kovalent rabitənin yaranması səbəblərinin izah edildiyi 1927-ci ildən başlanır. O vaxtdan 80 ilə yaxın bir müddət keçməsinə baxmayaraq 1984-cü ildə Almaniyada çap olunmuş və sonra rus dilinə tərcümə edilmiş «A.Leşe «Fizika molekul», M., Mir, 1987, 228 s.» dərs vəsaiti istisna olunmaqla «Molekul fizikası» adlı dərslik və ya dərs vəsaitinə rast gəlinmir. «Kvant kimyası», «Maddənin quruluşu», «Molekulların quruluşu» və s. kimi adlarla çap olunmuş kitablar isə daha geniş əhatəli olub, molekul fizikası məsələlərini sistemli şəkildə şərh etmir.

Geniş oxucu auditoriyası üçün nəzərdə tutulmuş «Molekul fizikası» adlı bu dərs vəsaiti Bakı Dövlət Universitetində və Sumqayıt Dövlət Universitetində uzun müddət ərzində eyni adlı fənn üzrə oxunmuş mühazirələr əsasında, mövcud olan uyğun ədəbiyyatdan istifadə etməklə, yazılmışdır.

VIII fəsildən və 59 paragrafdan ibarət olan bu dərs vəsaitində molekul fizikasına aid şərh olunan məsələlərin burada fəsil-fəsil qısa məzmununu sadalamayaraq bu barədə məlumat almaq üçün mündəricatı sadəcə olaraq nəzərdən keçirmək hörmətli oxucudan xahiş olunur. Bu zaman molekulların elektron, rəqs və fırlanma spektrlərinə, yəni molekulyar spektroskopiyaya və molekulların elektrik və maqnit xassələrinə aid olan fəsilləri görmədikdə bunu dərs vəsaitinin çatışmazlığı kimi qəbul etməyin. Çünki həmin məsələlərin hər biri ayrıca tədris olunan ixtisas fənninin predmeti və yazılması tələb olunan uyğun dərs vəsaitinin mövzudur.

Möhtərəm oxucu! Ali məktəblər üçün Azərbaycan dilində «Molekul fizikası» adlı belə bir dərs vəsaitinin çap olunması ilk təşəbbüs olduğundan, yəqin ki, burada müəyyən nöqsanlar və çatışmazlıqlar da vardır. Bütün bunlar haqqında öz məsləhət, təklif və iradlarını bildirənlərə səmimi minnətdar olacağımıza inanırıq.



Nəhayət, bu dərs vəsaitinin hazırlanmasında səy və bacarıqla böyük əmək sərf etmiş Bakı Dövlət Universiteti fizika fakültəsi «Kimyəvi fizika» kafedrasının əməkdaşları Mailə Vəli qızı Məmmədovaya, fizika-riyaziyyat elmləri namizədi Arzuman Qardaşxan oğlu Həsənova və Sumqayıt Dövlət Universitetinin əməkdaşı Babayev Əzim Cərulla oğluna müəlliflər dərin hörmət və sayğı ilə minnətdar olduqlarını bildirməyi özlərinin mənəvi borcu hesab edirlər.

Hörmətli oxucular. Təəssüflər olsun ki, dərs vəsaiti hazırlanarkən, amansız əcəl ömrünün məhsuldar çağında Bakı Dövlət Universitetinin «Kimyəvi fizika» kafedrasının müdiri, professor Mürsəlov Tahir Məmmədrza oğlunu aramızdan vaxtsız apardı. Səmimi və istedadlı alim Tahir Mürsəlovun xatirəsi onu tanıyanların qəlbində daim yaşayacaqdır.

## I FƏSİL

### MOLEKUL HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

#### § 1. Molekul haqqında təsəvvürlərin inkişafı

Molekul anlayışı latınca «molecula», yəni kiçik kütlə mənasını verən sözdən götürülmüşdür.

Fizikanın tarixinə nəzər saldıqda məlum olur ki, XIX əsrə qədər fizika təbiət hadisələrini müşahidə edən və onlar arasında qarşılıqlı əlaqəni müəyyən edən bir elm olmuşdur. Yalnız 19-cu əsrin əvvəllərində bu hadisələrin mikroskopik mahiyyəti və həmin hadisələrdə iştirak edən hissəciklərin strukturu haqqında məsələlər ön plana çəkilməyə başladı. Sonrakı dövrlərdə molekulların quruluşu və onların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir məsələləri sistemli şəkildə təhlil edildi və molekulların mövcudluğu qəti müəyyən edilmiş hesab olundu.

Demokrit və Levkippin eramızdan əvvəl IV-V əsrlərdə yunanca «atom» mənasını verən xırda və bölünməz hissəciklər haqqında qədim fəlsəfi fərziyyələrini nəzərə almasaq, belə hesab etmək olar ki, molekullar haqqında ilk təsəvvürlər kimya elmində qarşılıqlı miqdar münasibətlərinin müşahidə olunması ilə əlaqədar olaraq yaranmışdır. Hələ XVIII əsrin 40-cı illərində rus alimi M.V.Lomonosov fiziki kimyaya aid əsərlərində ölçmələrin kimyada və fizikada vacibliyini xüsusi qeyd edirdi. 1808-ci ildə Dalton tam ədədlərin nisbət qanununu təklif etmişdir ki, bu qanuna görə kimyəvi elementlər bir-birilə yalnız çəki nisbətlərində reaksiyaya girirlər. Bu təcrübi fakta əsasən belə fərz etmək olurdu ki, kimyəvi elementlərin hissəcikləri, yəni atomlar birləşərək molekul adlanan yeni quruluş yaradırlar. 1811-ci ildə Avoqadro və 1814-cü ildə Amper eyni temperatur və təzyiqa malik olan bütün qazların eyni həcmində, qazın növündən asılı olmayaraq, eyni sayda molekul olduğunu müəyyən etdilər. Molekullar və atomlar arasındakı fərq elm aləmində yalnız bundan sonra təcridən başa düşülməyə başlandı. Belə ki, statistik termodinamikada molekulun mövcud olması qəbul olundu və 1865-ci ildə Loşmidt ilk dəfə olaraq molekulların

diametrini tərtibcə düzgün müəyyənləşdirə bildi. Eyni zamanda Butlerov, Kekule, Kuper, Frankland və s. kimi alimlərin molekulların atom quruluşu haqqında təsəvvürləri yaranmağa və inkişaf etməyə başladı. Kimyəvi reaksiyaların çoxlu sayda müşahidə olunması sayəsində alınmış nəticələri nizamlamağa imkan verən ilkin modellər inkişaf etdirildi. Bütün bu işlərin düzgün qiymətləndirilməsi üçün nəzərə almaq lazımdır ki, 1900-cü ildən sonra Rezerfordun işləri və Borun postulatları əsasında atom spektrlərinin interpretasiyası (şərhi) sayəsində sərbəst atomun quruluşu haqqında müasir təsəvvürlər yaranmışdır. Ona görə də, yalnız 1910-cu ildən 1920-ci ilə qədərki dövrdə, xüsusi halda, Lyuis və Kosselin heteropolyar (kovalent) və Lyuisin homopolyar (valent) rabitələr haqqında işləri sayəsində kimyəvi rabitənin modelləri yarana bildi və bu iş sonra Ləngmur tərəfindən davam etdirildi. Bütün bu məsələlərin, digər elm sahələri də daxil olmaqla, kvant mexanikasının köməyi ilə sona qədər aydınlaşdırılması molekulların ölçüləri və quruluşu haqqında biliklərin toplanmasına öz payını vermişdir. Buna misal olaraq qazların və zəif məhlulların dielektrik xassələrini izah etmək üçün Debay tərəfindən (1913) polyar molekul anlayışının daxil edilməsini, Lane, Fridrix, Knippinqə görə (1913) rentgen şüalarının molekulyar kristallarda interferensiyasına əsasən molekulların ölçülərinin təyin edilməsinin mümkünlüyünü və ya Smoluxovski və Eynşteyn tərəfindən təklif olunmuş (1903) böhran opalessensiyası (ışığın səpilməsi nəticəsində yaranan bulanıqlıq) hadisəsinin izahını göstərmək olar.

Molekul fizikasının bir elm sahəsi kimi inkişafı maddənin quruluşunun və xassələrinin də öyrənilməsində mühüm rol oynamışdır. Çünki molekullar materiyanın əsas struktur elementləridir. Molekullar atomlardan təşkil olunmuşlar və hər bir molekulda atomların necə yerləşməsi və onlar arasında qarşılıqlı təsir bu molekulun və deməli, həmin molekullardan təşkil olunmuş maddələrin xassələrini müəyyən edir. Maddi formaların bütün müxtəlifliyi nistəbən az sayda atom növlərinin çoxlu sayda birləşmə variantlarının mümkün olmasına əsaslanmışdır.

Molekul dedikdə ekstremal olmayan təzyiq və temperaturlarda, yəni normal şəraitdə dayanıqlı olan atomlar kompleksi başa düşülür. Molekuldan bir atomu qoparmaq üçün  $5-20 \text{ eV}$  enerji tələb olunduğu halda, mayelərdə və ya molekulyar kristallarda molekullar arasında qarşılıqlı təsirin enerjisi  $0,5 \text{ eV}$ -a yaxın, qazlarda isə nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olur.

Qazların, mayələrin və bərk cisimlərin xassələri bir çox cəhətdən molekulların quruluşu ilə sıx surətdə əlaqədardır. Bu qarşılıqlı əlaqənin öyrənilməsi ilə molekul fizikası məşğul olur və bu mənada belə demək olar ki, molekul fizikası hissəciklər fizikası ilə aqreqat hallar fizikasının kəsişməsində yerləşir, yəni molekulu maddənin bərk və ya maye halında da öyrənmək olar. Daha fenomenoloji yanaşma olan aqreqat halları fizikası (fazalar fizikası) ilə yanaşı molekulların yaranması səbəbləri haqqında məsələləri öyrənən hissəciklər fizikası da mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Yalnız kvant mexanikası yaranandan sonra bu məsələləri qənaətbəxş şəkildə öyrənmək mümkün olmuşdursa da hələlik ümumi şəkildə dəqiq həllər tapılmamışdır. Məsələ burasındadır ki, dörd hissəcikdən ibarət klassik sistem üçün artıq dəqiq analitik həllər tapmaq qeyri-mümkündür. Ona görə də yalnız təqribi üsullardan istifadə etmək lazım gəlir ki, onların da dürüstlük dərəcəsi son nəticələrin təcrübi faktlarla müqayisəsi əsasında müəyyən edilə bilər.

Zaman keçdikcə inkişaf edərək təkmilləşən kompüter texnologiyası analitik həlləri ədədi hesablaşma üsulları vasitəsilə alınan ədədi həllər ilə əvəz etməyə imkan verirsə də, bu, yalnız nisbətən kiçik molekullar üçün mümkün olur. Belə ki, atom nüvələrinin və nəzərə alınan elektronların sayı artdıqca hesablaşma müddəti və xərcləri kəskin şəkildə artır. Məsələn, üç atomdan ibarət olan su molekulunda 3 nüvə və 10 elektron, yəni artıq nəzərə alınması tələb olunan 13 hissəcik vardır. Bundan başqa, analitik həllərlə müqayisədə ədədi həllərin çatışmayan mühüm cəhətlərindən biri də ondan ibarətdir ki, cədvəl şəklində alınmış ədədlər çoxluğundan bir sıra praktik məqsədlər üçün istifadə etmək əlverişli olmur.

Atomların quruluşunu izah edərkən sınaqdan çıxmış kvant mexanikasının molekullara tətbiqi üçün ilk cəhdlər 1927-1928-ci illərdə Hund, Malliken, Qaytler, London və başqaları tərəfindən edilmişdir. Kvant mexanikasının dörd hissəcikdən ibarət olan hidrogen molekuluna tətbiqi zamanı prinsiplial çətinliklər artıq özünü göstərir. Qaytler və Londonun ilk hesablamalarında  $H_2$  molekulunun rabitə enerjisi üçün  $309 \text{ kC/mol}$ , nüvələrarası məsafə üçün isə  $0,08 \text{ nm}$  alındığı halda, bu kəmiyyətlərin təcrübi qiymətləri, uyğun olaraq,  $456 \text{ kC/mol}$  və  $0,0768 \text{ nm}$  idi. Həmin vaxtdan etibarən molekulların parametrlərinin hesablanması üçün yaxınlaşmaların təkmilləşdirilməsi və təcrübi metodların inkişaf etdirilməsi arasında bir növ yarış başlandı ki, bu da yeni və maraqlı nəticələrin meydana çıxmasına səbəb oldu. Bu cür irəliləyişin əldə edilməsi elektromaqnit dalğaları şkalasının UB, İQ, İYT və YT oblastlarına uyğun olan molekulyar spektroskopiyanın imkanları sayəsində xüsusilə mümkün oldu. Molekulları öyrənmək üçün ən mühüm üsullardan biri spektroskopiyadır.

Molekulyar rabitənin nəzəriyyəsinin əsas məsələsini və ya çox cisim məsələsini belə bir sualla ifadə etmək olar: molekulların bütün xassələri bütün hallarda ayrı-ayrı elektronların və nüvələrin qarşılıqlı təsiri ilə izah olunur, yoxsa ki, bu məqsədlə, məsələn, atom qruplarını xarakterizə edən digər qanunauyğunluqlardan da istifadə etmək lazımdır? Bu suala cavab vermək üçün fırlanma-rəqs, NMR və digər spektrlərin araşdırılması çox faydalı oldu. Belə ki, müəyyən edildi ki, ayrı-ayrı atom qruplarına spektrlərdə zolaqlar və ya xətlərin sürüşməsi uyğun gəlir.

Yüksək molekullu birləşmələrin tətbiqinin artması və molekulyar biologiyanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq daha böyük ölçülü molekulların tədqiq olunması zəsurəti meydana çıxmış oldu. Bu zaman budaqlanma, yumaq şəklində bükülmə, substrukturların yaranması, amorf haldan kristal hala keçidlər və s. kimi faza keçidlərinə daha çox oxşayan tamamilə yeni proseslər, mühüm rol oynamağa başlayır. Bu mənada molekul fizikası atom fizikasına nisbətən baha gəniş və əhatəlidir. Lakin, adətən molekul fizikasında

nisbi molekül kütləsi 2000-ə qədər olan «normal» molekullar nəzərdən keçirilir. Əlbəttə, bu ədədi ciddi yuxarı sərhəd hesab etmək lazım deyil.

## § 2. Molekulların ölçüləri və kütlələri

Termodinamikadan məlumdur ki, bir çox qazlar (məsələn,  $H_2, N_2, CO_2$  və s.) üçün bu qazları xarakterizə edən parametrlərin geniş oblastında

$$PV = \frac{m}{M}RT = \nu RT \quad (2.1)$$

Mendeleev-Klapeyron tənliyi (hal tənliyi) ödənilir. Burada  $P, V, T, m$  və  $M$ , uyğun olaraq, qazın təzyiqi, həcmi, mütləq temperaturu, kütləsi və molyar kütləsi,  $\nu = m/M$  - maddə miqdarı,  $R$  - universal qaz sabitidir. Məsələn, normal şəraitdə ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ) 1 mol qaz ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  sayda molekül)  $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  həcm tutur. Deməli, bu həcmdə bərabər paylanma zamanı hər bir molekül  $3,7 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$  həcm tuta bilər. Əgər molekullar bir-birinə toxunaraq yerləşmiş kürəciklər şəklində olsa, onda hər bir molekülün diametri  $3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$  olar. Lakin bu cür sıx qablaşmış sistem özünü qaz kimi apara bilməz. Statistik termodinamikaya görə (2.1) hal tənliyi yalnız qaz molekullarının özlərinin həcmi hərəkət üçün sərbəst olan həcmə nisbətən nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olduqda ödənilir. Buradan görünür ki, hər bir molekülün diametri (en kəsiyinin ölçüsü) yuxarıda göstərilən  $\sim 10^{-9} \text{ m}$  qiymətindən xeyli kiçik olmalıdır. Bu mülahizələr qaz kondensasiya etdikdə özünü kəmiyyətcə doğruldu. Belə ki, təcrübələr göstərir ki, normal şəraitdə mayenin və ya kristalın həcmi qazın həcmindən təqribən  $10^3$  dəfə kiçikdir və əgər bütün molekulların bir-birinə toxunduğunu qəbul etsək, molekülün diametrinin  $10^{-10} \text{ m}$  tərtibində olduğunu tapırıq. Daha dəqiq məlumat almaq üçün, əlbəttə, baxılan kondensasiya olunmuş fazada molekulların necə yerləşməsinə bilmək lazımdır. Mayələr üçün bu zaman müəyyən qədər dəqiqlik meydana çıxsa da, kristallarda

qəfəsin simmetriyasını, həm də rentgen şüaları vasitəsilə qəfəsdə düyünlər arasındakı məsafəni kifayət qədər dəqiq təyin etmək və hətta molekulların forması haqqında müəyyən məlumat almaq olar. Aydındır ki, kristal daxilində sıx qarlaşma şəraitində molekullar arasında baş verən qarşılıqlı təsir nəticəsində deformasiya olunmuş molekulların forması sərbəst (izolə olunmuş) molekulların forması ilə eyni olmayacaqdır.

Molekulların ölçüləri haqqında əyani təsəvvür yaratmaq üçün bəzi karbohidrogenlərin suyun səthində monomolekulyar təbəqə şəklində yayılması faktından da istifadə etmək olar. Məsələn,  $1\text{mm}^3$  həcmə malik maye karbohidrogen suyun səthində  $0,5\text{m}^2$  sahəni örtə bilər. Bu karbohidrogen mayenin  $V$  həcmi,  $M$  molyar kütləsini və  $\rho$  sıxlığını bilərək molekulların  $N$  sayını və sonra isə onun səthinin  $S$  sahəsinə əsasən molekulun en kəsiyinin  $d$  ölçüsünü

$$d = \sqrt{\frac{4SM}{\pi\rho VN_A}} \quad (2.2)$$

düsturuna əsasən qiymətləndirmək olar. Burada  $N_A$  – Avoqadro ədədidir.

Qeyd edək ki, (2.2) ifadəsi yalnız müəyyən növ maye karbohidrogenlər, məsələn, molekulı suyun səthində düzgün yönəldə bilən polyar qrupu olan birləşmələr üçün tətbiq oluna bilər.

Maddənin  $M$  molyar kütləsini,  $\rho$  sıxlığını və  $N_A$  Avoqadro ədədini bilməklə də molekulların ölçülərini qiymətləndirmək olar. Molekulu həcmi  $V_0$  olan kubun daxilinə çəkilmiş kürə kimi təsəvvür edək. Mayelərdə və molekulyar kristallarda molekullar bir-birinə çox yaxın yerləşdiyindən belə yaxınlaşma o qədər də kobud deyildir. Onda molekulun diametrini təqribi olaraq bir dənə molekulda düşən  $V_0$  həcmnin kub kökünə bərabər götürmək olar.

1 molun həcmi

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (2.3)$$

olduğundan, bir dənə molekulda düşən həcm

$$V_o = \frac{V_m}{N_A} = \frac{M}{\rho N_A} \quad (2.4)$$

və bir molekulun diametri isə təqribi olaraq

$$d \approx \sqrt[3]{V_o} = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}} \quad (2.5)$$

kimi təyin edilə bilər. Məsələn, su üçün  $M = 18 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$ ,  $\rho = 10^3 kg/m^3$  olduğundan su molekulunun diametri üçün  $d_{H_2O} \approx 3 \cdot 10^{-10} m = 0.3 nm$  qiymətini alır.

Yuxarıdakı mülahizələrdən görünür ki, adi molekulun ölçüsü təqribən  $1 nm$  və daha kiçik olur.  $400 - 800 nm$  dalğa uzunluğundan istifadə olunan optik mikroskopda molekulaları görmək hələ mümkün olmur. Elektron mikroskopunda isə daha qısa dalğalardan istifadə olunur. Məsələn, sürətləndirici gərginlik  $10^4 V$  olduqda elektron üçün de-Broyl dalğasının uzunluğu  $\lambda_e = 0.012 nm$  olur. Bu, əlbəttə, ayrıca bir molekulun xəyalını almaq üçün kifayət edir. Lakin digər amillərin təsiri nəticəsində elektron mikroskopunun ayırdetmə qabiliyyəti bir neçə nanometrə qədər məhdudlaşır. Dezoksiribonuklein turşusunun (DNT) molekulunu kimi çox böyük molekulun elektron mikroskopunda uzun mirvari sapları kimi görünür. Bu cür təsəvvür isə heç də çox məlumatlı deyildir.

1950-ci ildə E.Müller tərəfindən kəşf olunmuş avtoelektron mikroskopunda (elektron proyektorunda) müəyyən şəraitdə molekulaların formasını görmək olar. Bu cihazın əsas hissəsi ərimə temperaturu çox yüksək olan metaldan, məsələn volframdan dartılma və aşılma sayəsində radiusu  $10^{-5} sm$ -ə qədər kiçildilmiş şiş ucdan ibarətdir. Əgər yüksək vakuumba bu şiş uca bir neçə min volt gərginlik tətbiq edilsə, metalın səthində intensivliyi  $10^7 V/sm$  tərtibində olan elektrik sahəsi yaranır. Tunel effekti sayəsində buraxılan elektronlar radial istiqamətlərdə sürətlənərək lüminesent ekranda katodun şiş ucunun xəyalını yaradırlar. Bu xəyaldə kristalın bir-birindən çıxış işi ilə fərqlənən üzləri aydın seçilir. Əgər şiş uc atomları və ya molekulaları tozlandırılırsa, onlar lokal çıxış işini



dəyişəcək və ekranın uyğun hissələrində ekranın radiusunun şiş ucun radiusuna olan nisbətində ( $\sim 10^6$  dəfə) böyüdülmüş işıqlı və ya qaranlıq ləkələr görünəcəkdir. Bu üsulla, məsələn, dördüncü tərtib simmetriya oxuna malik olan ftalosianin molekullarının xəyal alınmışdır. Burada ayırdetmə qabiliyyəti ( $1,5nm$ ) şiş ucdan qopan elektronların sürətinin tangensial toplananı sayəsində məhdudlaşır. Alınan xəyalın dəqiq izahı ekranın əyri formaya malik olması nəticəsində çətinləşir. İon proyektoru daha yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malikdir. Belə ki, ion proyektorunda xəyal metallik şiş ucun bilavasitə yaxılığında yaranan və böyük kütləyə malik olduqları üçün de-Broyl dalğasının uzunluğu elektronlarınkına nisbətən xeyli kiçik olan ionlar (hidrogen və ya helium ionları) vasitəsilə formalaşır və ona görə də  $0,1nm$  ayırdetmə qabiliyyətinə nail olunur ki, bu da, məsələn, elektrodun şiş ucunun kristal qəfəsində atom defektlərini müşahidə etməyə imkan verir. Lakin texnikanın çox mürəkkəb olması, (ifrat yüksək vakuumin yaradılması, molekullarla tozlandırma, şiş ucun təmiz olması tələbi) sayəsində elektron mikroskopu metodlarının praktik tətbiqləri xeyli çətinidir.

Sərbəst molekulların həcmələrini və ya ölçülərini təyin etmək məqsədilə, məsələn, ideal qazın (2.1) hal tənliyindən kənaraçıxmaları izləmək və ya köçürmə hadisələrini müşahidə etmək də əlverişli ola bilər. Bütün bu metodlar, əlbəttə ki, olduqca təqribi nəticələr verir; atomların molekul daxilindəki fəzada yerləşməsi haqqında daha dürüst məlumatı spektroskopik üsullarla almaq olar. Molekulun fəza quruluşu haqqında məlumat almaq üçün, bu molekulda atomlar arasındakı məsafələri, yəni onların necə yerləşməsinə və təsir radiuslarını bilmək lazımdır. Bu kəmiyyətlərin hər ikisi isə kimyəvi rəbitənin növündən asılıdır. Onda hər bir atoma küre seqmenti formasında həcm oblastı uyğun gəlir. 1931-ci ildə Stüart tərəfindən təklif olunmuş bu model molekulların mümkün ola bilən fəza quruluşları, mütəhərriqliyi və s. haqqında nəticələr çıxarmağa imkan verir.

2.1 cədvəlində molekulların bəzi xarakteristik parametrləri verilmişdir.

Cədvəl 2.1

Atom	Təsir radiusu, nm	Rabitə	Nüvələr arasındakı məsafə, nm	Rabitə	Nüvələr arasındakı məsafə, nm
H	0,105	C - C	0,154	C - O	0,143
O	0,122	C = C	0,135	C = O	0,121
F	0,125	C ≡ C	0,120	O = O	0,1204
C	0,145	C - H	0,109	F - F	0,130
Cl	0,155	Si - H	0,147	Cl - Cl	0,198
P	0,155	F - H	0,092	Br - Br	0,228
Si	0,170	Cl - H	0,127	I - I	0,266
Br	0,170	Br - H	0,141		
I	0,180	I - H	0,160		

İndi isə molekulların kütlələri haqqında mülahizələrlə tanış olaq. Avoqadro qanununa görə eyni təzyiq və eyni temperatura malik ideal qazların bərabər həcmələrində olan molekulların sayı eynidir. Buradan görünür ki, müxtəlif qazların molekullarının kütlələrinin nisbəti bu qazların sıxlıqlarının nisbətində bərabər olmalıdır. Beləliklə, əgər baxılan maddə qaz halına gətirilə bilsə, onda bu qazın sıxlığını ölçərək həmin maddənin molekullarının orta nisbi kütləsini təyin etmək olar. Əvvəllər bu məqsədlə oksigendən və ya oksigenin ən geniş yayılmış izotopundan istifadə etməklə molekulların kütlələri üçün kimyəvi və ya fiziki şkala təklif olunmuşdu. Lakin 1965-ci ildə fiziklərin və kimyaçıların beynəlxalq ittifaqlarının nümayəndələrindən ibarət olan komissiya müəyyən etdi ki, karbonun təbiətdə olan və ən geniş yayılmış izotopu ( $^{12}_6\text{C}$ ) üçün kütlə ədədi 12,00000 qiymətinə malik olmalıdır. Ona görə də bütün maddələrin atom və molekullarının kütləsi karbon atomunun kütləsinin  $\frac{1}{12}$  hissəsi ilə müqayisə olunur.

Verilmiş maddənin bir dənə molekulunun (və ya atomunun)  $m_o$  kütləsinin bir dənə karbon atomunun  $m_{oc}$  kütləsinin  $\frac{1}{12}$  - nə olan nisbəti bu maddənin nisbi molekul (və ya atom) kütləsi adlanır:

$$M_r = \frac{m_o}{\frac{1}{12} m_{oc}} \quad (2.6)$$

Nisbi kütlə ( $M_r$ ) adsız kəmiyyətdir. Tərifindən görüldüyü kimi, nisbi molekul kütləsi bir dənə molekulun  $m_o$  kütləsinin karbon atomunun  $m_{oc}$  kütləsinin  $\frac{1}{12}$  - dən neçə dəfə fərqləndiyini göstərir.

Qeyd edək ki, atom və molekulların kütləsi çox kiçik olduğundan praktikada onların kütləsinin ədədi qiymətindən deyil, nisbi qiymətindən istifadə etmək əlverişlidir.

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

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

$$\nu = \frac{N}{N_A} \quad (2.7)$$

BS vahidlər sistemində maddə miqdarının vahidi  $1mol$  adlanır.  $0,012kq$  karbondakı olan atomların sayı qədər molekul daxil olan maddə miqdarına  $1mol$  deyilir.

$1mol$  maddədə olan molekulların  $N_A$  sayına, XIX əsrdə yaşamış İtalyan alimi Avoqadronun şərəfinə Avoqadro ədədi deyilir. Molun tərifindən görünür ki, aqreqat halından, asılı olmayaraq bütün maddələr üçün Avoqadro ədədi eyni olub,  $1mol$  karbondakı, yəni

0,012 kq karbondaki atomların sayına bərabərdir. Ona görə də karbon atomunun kütləsini bilərək, Avogadro ədədini tapmaq olar. Müəyyən edilmişdir ki,  $m_{oc} = 1,995 \cdot 10^{-26}$  kq- dır.

Onda

$$N_A = \frac{0,012 \text{ kq}}{m_{oc} \text{ mol}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (2.8)$$

alırıq.

Eyni qayda ilə göstərmək olar ki, məsələn,

$$N_A = \frac{M_H}{m_{oH}} = \frac{1,008 \text{ q}}{1,673 \cdot 10^{-24} \text{ q}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (2.9)$$

Burada  $M_H$  - atomar hidrogenin molyar kütləsi,  $m_{oH}$  - bir dəne hidrogen atomunun kütləsidir.

Avogadro ədədinin vahidi  $\text{mol}^{-1}$  onu göstərir ki, istənilən maddənin 1 molunda onun  $N_A$  sayda molekulu vardır.

Avogadro ədədi həm də digər fiziki kəmiyyətlərlə əlaqədardır. Məsələn, Bolsman statistikasına görə

$$N_A = \frac{R}{k}, \quad (2.10)$$

elektroliz üçün Faradey qanunlarına əsasən isə

$$N_A = \frac{F}{e} \quad (2.11)$$

yazmaq olar. Burada  $R = 8,31 \text{ C/mol} \cdot \text{K}$  - universal qaz sabiti,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ C/K}$  - Bolsman sabiti,  $F = 96500 \text{ Kl/mol}$  - Faradey ədədi,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$  - elementar yüküdür.

Atom və molekullar üçün kütlə şkalası elə müəyyən edilmişdir ki, (2.6) düsturu ilə təyin olunan nisbi atom kütləsi nüvənin struktur elementlərinin yeni nüvədəki proton və neytronların ümumi sayına (nuklonların sayına) və ya adətən deyildiyi kimi, kütlə ədədinə təqribən bərabər olsun. Lakin kütlə ədədi tam ədəd olduğu halda, nisbi atom kütləsi kəsr ədəddir. Bunun səbəbi ondan ibarətdir ki, atom nüvəsinin kütləsi nüvəni təşkil edən nuklonların kütlələrinin

cəminə bərabər olmayıb, nüvənin rabitə enerjisindən də asılıdır və bundan başqa, protonun və neytronun kütləsi bir-birindən fərqlidir. XIX əsrin sonlarından etibarən məlum olmuşdur ki, eyni bir kimyəvi elementin elə atomları mövcuddur ki, onların nüvələrində protonların sayı eyni olsa da, neytronların sayı müxtəlif olur. Başqa sözlə, belə atomlar eyni kimyəvi elementə mənsubdurlar. onlar üçün sıra nömrəsi və deməli, elektronların sayı eynidir, lakin nisbi atom kütləsi və kütlə ədədi müxtəlifdir. Eyni bir kimyəvi elementin bir-birindən kütləsi (nisbi kütləsi, kütlə ədədi) ilə fərqlənən atomları izotoplar adlanır. Beləliklə, atomun və ya molekulun kütləsini yuxarıda göstərilən qaydada sıxlığı ölçməklə təyin edərkən əslində izotopların qarışığı üçün orta qiymət alınır.

Molekulda atomlar arasında rabitə enerjisi nüvənin rabitə enerjisinə nisbətən nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olduğu üçün, molekulun kütləsi onun tərkibinə daxil olan atomların kütlələrinin cəminə bərabər götürülə bilər. Ona görə də nisbi molekul kütləsi baxılan molekulun atom tərkibinin mühüm xarakteristikası hesab olunur. Lakin izotopların qarışığı üçün atom kütləsi təyin olunduqda dürüst nəticə əldə etmək mümkün deyildir.

Ayrıca bir molekulun kütləsini təyin etmək də çətin məsələdir. Nüvə fizikasında kütlə spektroskopiyası metodu işlənib hazırlanmışdır ki, bu da yüklü hissəciklərin elektrik və maqnit sahələrində meylinə əsaslanmışdır. Və həmin metodun ayırdetmə qabiliyyəti  $m/\Delta m = 10^6$  tərtibində olur. Bu metodu molekullara tətbiq etmək üçün əvvəlcə onlar elektronlarla toqquşma (məsələn, qaz boşalması zamanı) nəticəsində ionlaşmalıdırlar. Lakin molekulun ionlaşma enerjisi molekulun daxilindəki kimyəvi rabitələrin enerjisi ilə eyni tərtibli olduğundan, ionlaşma zamanı molekul bir neçə hissəyə parçalana bilər ki, bu da müxtəlif kütləyə malik olan hissəciklərin yaranmasına səbəb olur. Bu isə məsələni xeyli mürəkkəbləşdirir. Buna baxmayaraq, nisbi intensivlikləri və ionlaşma potensiallarını bilərək, çətinliklə həll edilə bilən məsələni həll edərək bu üsulla, əlbəttə, ayrı-ayrı molekulun kütləsini təyin etmək olar. Lakin, bu heç də həmişə birqiymətli nəticə vermir.

Elektronların neytral molekula birləşərək mənfi yüklü ionlar əmələ gətirməsi də məsələni sadələşdirə bilmir. Son dövrlərdə molekulun yüklü və ya xüsusi həyəcanlaşdırılmış molekullarla kontaktının həyata keçirilməsinə əsaslanmış bir sıra metodlar təklif olunmuşdur ki, bunlar da molekulu parçalamadan ionlaşdırmağa imkan verir.

Qeyd edək ki, ayrı-ayrı molekulların kütləsini təyin etmək üçün yuxarıda qeyd olunan klassik metodlarla yanaşı işığın səpilməsinə, mərkəzdənqaçma qüvvələrinin təsirinə və s. əsaslanmış xüsusi metodlar da mövcuddur.

### § 3. Molekulların dalğa xassələri

Məlumdur ki, müasir kvant mexanikası Lui-de-Broylun 1923-1924-cü illərdə maddənin dalğa xassələrinə malik olması haqqında irəli sürdüyü və inkişaf etdirdiyi ideyaya əsaslanaraq formalaşmışdır. O, işığın daxili xassəsi olan korpuskul- dalğa dualizminin maddəyə də aid olması qənaətinə gəldi və sonralar onun bu nəzəri müddəası təcrübələr vasitəsilə bilavasitə təsdiq edildi. Belə ki, 1927-ci ildə Devisson və Cermer təcrübələrində ilk öncə elektronların difraksiyası müşahidə olundu. Daha sonra isə digər elementar zərrəciklərin, həm də atom və molekulların da difraksiya etməsi, yəni dalğa xassəsinə malik olması təcrübədə müəyyən edildi. Ştern göstərdi ki, məsələn, ağır (sıra nömrəsi böyük olan) atomlar üçün de-Broyl dalğasının  $\lambda = h/mv$  uzunluğu çox kiçik olduğundan difraksiya mənzərəsi ya heç alınmır, ya da ki, yayılmış (kəskin olmayan) şəkildə alınır. Lakin yüngül atomlar və molekullar üçün ( $He, H_2$  və s.)  $\lambda = h/mv$  düsturuna böyük dəqiqliklə tabe olan tamamilə aydın difraksiya mənzərələri müşahidə olunur. Bunun səbəbini aydınlaşdırmaq üçün bütövlükdə sükunətdə olan  $T$  temperaturu qazın molekulları üçün de-Broyl dalğasının uzunluğunu tapaq. Qaz molekulları Maksvel qanunu üzrə paylanmış sürətlərlə hərəkət etdiyi üçün bu heç də tam korrekt məsələ deyildir. Sadəlik naminə belə hesab etmək olar ki, qaz molekullarının  $v$  sürəti onların orta kvadratik sürətinə bərabərdir:

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (3.1)$$

Burada  $m$  – molekulun kültəsi,  $k$  – Bolsman sabiti,  $T$  – qazın mütləq temperaturudur. Onda bir molekulun impulsu

$$\rho = mv = \sqrt{3mKT}$$

olar.

Beləliklə,  $He$  atomu ( $m_{He} = 6.7 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$ ) və  $H_2$  molekulu ( $m_{H_2} = 3.3 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$ ) üçün de-Broyl dalğasının uzunluğu

$$\lambda_{He} = \frac{1,26}{\sqrt{T}} \text{ nm} \quad (3.3)$$

$$\lambda_{H_2} = \frac{1,78}{\sqrt{T}} \text{ nm} \quad (3.4)$$

olar.

(3.3) və (3.4) ifadələrindən göründüyü kimi, helium atomları və hidrogen molekulları üçün otaq temperaturunda ( $T \approx 300K$ ) de-Broyl dalğasının uzunluğu  $0,1 \text{ nm}$  tərtibində olur ki, bu da kristal qəfəsin sabiti ilə eyni tərtibdədir. Lakin bu hissəciklərin sürətləri istilik hərəkətini xarakterizə etdiyi üçün orta kvadratik sürətdən sola və ya sağa meyl edə bilər. Ona görə də aydın difraksiya mənzərəsi almaq üçün bu hissəcikləri əvvəlcə sürətə görə hökmən «monoxromatlaşdırmaq» lazımdır. Bu məqsədlə molekulları sürətlərə görə ayıran selektordan istifadə etmək əlverişlidir. Belə selektora misal olaraq eyni bir oxla bərkidilmiş və biri digərinə nisbətən müəyyən qədər döndərilmiş eyni yarığa malik olan iki disk göstərmək olar. Disklər bu ox ətrafında fırlandırılı bilər. Disklər üzərinə fırlanma oxuna paralel istiqamətdə atomlar və ya molekullar dəstəsi göndərilir. Bu selektor prinsip etibarlı ilə işığın sürətini ölçmək üçün məlum Fizo metodundakı dişli çarx kimi işləyir.

Atomlar və ya molekullar dəstəsi vasitəsilə alınan difraksiya mənzərəsindən danışarkən qeyd etmək lazımdır ki, bu dəstələr kristalın dərinliklərinə qədər nüfuz edə bilmirlər. Ona görə də kristallar atom və ya molekul dəstələrinə əslində əksətendirici ikiölçülü difraksiya qəfəsi kimi təsir edirlər.

Nəhayət, bir məsələni də qeyd edək ki, atomlar və molekullar üçün kvant mexanikasının əsas tənliyi olan Şredinger tənliyi başlanğıcı baxılan atomun və ya molekulun kütlə mərkəzində yerləşən koordinat sistemində yazılır və həll edilir ki, tədqiq olunan obyektin özü belə sistemə nəzərən bütövlükdə sükunətdə olur.



## II FƏSİL

### MOLEKULLAR ÜÇÜN ŞREDİNGER TƏNLİYİ

#### § 4. Molekulda hərəkət növləri və adiabatik yaxınlaşma

Verilmiş maddənin kimyəvi xassələrini daşıyan və bu maddənin müstəqil mövcud ola bilən ən kiçik neytral hissəciyi molekul adlanır. Molekul eyni və ya müxtəlif növ atomlardan ibarət ola bilər (məsələn,  $H_2, O_2, H_2O, C_6H_6$  və ümumiyyətlə,  $A_2, A_n B_k, A_n B_k C_\ell$  və s.). Atomun özü isə əslində biratomlu molekul hesab oluna bilər.

Neytral molekullardan başqa müsbət və mənfi yüklü molekulyar ionlar da mövcud ola bilər. Molekulyar ionların müəyyən mühitdə (məsələn, havada) yaşama müddəti çox kiçik olur, çünki onlar tez bir zamanda neytral molekullara çevrilirlər. Molekullardan təşkil olunmuş maddənin daxilində isə müsbət və mənfi molekulyar ionlar birgə mövcud olurlar. İonlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri böyük olduğundan maddədə eyni yükə malik müəyyən ionların əks işarəli eyni yükə malik ionlara nisbətən say çoxluğunu əldə etmək mümkün deyildir.

Doymamış valentliyi olan molekullar isə sərbəst radikallar adlanır. Sərbəst radikallara misal olaraq  $CN, NH, CN, OH, CH_3, NH_2$  və s. göstərmək olar. Sərbəst radikallarda cütləşməmiş spinə malik elektronlar olduğundan onların reaksiyaya girmək qabiliyyəti böyükdür. Məhz buna görə də adi şəraitdə sərbəst radikalların yaşama müddəti, bir qayda olaraq, çox da böyük olmur. Lakin bu hissəciklər kimyəvi proseslərdə mühüm rol oynayırlar. Belə ki, çoxlu sayda reaksiyaların getməsi sərbəst radikalların iştirakı olmadan qeyri-mümkündür. Çox yüksək temperaturalarda, məsələn, Günəş atmosferində mövcudluğu mümkün olan yeganə ikiatomlu hissəciklər  $CN, CH, OH$  və s. kimi sərbəst radikallardır.

Qeyd edək ki, adi şəraitdə nisbətən stabil, yəni yaşama müddəti böyük olan mürəkkəb quruluşa malik sərbəst radikallar da mövcuddur.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən belə nəticəyə gəlmək olar ki, molekul fizikasında molekul anlayışı geniş mənaya malik olub, neytral molekulaları, molekulyar ionları, sərbəst radikalları, kimyəvi reaksiyalar zamanı yaranan və qısa bir zaman müddəti ərzində mövcud ola bilən aralıq kompleksləri və s. əhatə edir.

Müasir təsəvvürlərə əsasən belə hesab etmək olar ki, molekul onu təşkil edən atomların müsbət yüklü nüvələrindən və elektronlardan ibarət olan dayanıqlı sistemdir. Hər bir molekulun dayanıqlığını onun daxilində təsir edən valent qüvvələri təmin edir. Bu qüvvələrin təbiəti çox mürəkkəbdir və onları molekul fizikasında yalnız kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanmaqla öyrənmək olar.

Hər bir molekulda aşağıda göstərilən dörd əsas hərəkət növü mövcuddur.

1. Bütövlükdə molekulun özünün irəliləmə hərəkəti. Bu hərəkət molekulun daxili xassələrinə heç bir təsir etmədiyi üçün onu nəzərə almamaq olar. Bu məqsədlə baxılan molekul üçün ümumi olan koordinat sisteminin başlanğıcını bu molekulun kütlə mərkəzində yerləşdirmək lazımdır. Belə koordinat sisteminə nəzərən molekul irəliləmə hərəkəti etmir.

2. Molekulun özünün bütövlükdə və ya onun ayrı-ayrı hissələrinin molekuldan keçən müəyyən oxlar ətrafında fırlanma hərəkəti. Molekulu təqribi olaraq bərk cisim hesab etsək, onda molekulun fırlanmasını bu molekulla bağlı olan koordinat sisteminin oxlarına nəzərən onun ətalət momentləri ilə xarakterizə etmək olar. Bu koordinat sistemi elə seçilir ki, onun  $x, y, z$  oxları molekulun baş ətalət oxları (və ya baş oxları) olsun. Onda  $N$ -atomlu molekulun baş oxlara nəzərən  $I_x, I_y, I_z$  ətalət momentləri, yəni molekulun üç baş ətalət momenti aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$I_x = \sum_{i=1}^N M_i (y_i^2 + z_i^2),$$

$$I_y = \sum_{i=1}^N M_i (z_i^2 + x_i^2),$$

$$I_z = \sum_{i=1}^N M_i (x_i^2 + y_i^2). \quad (4.1)$$

Burada  $M_i$  - $i$ -ci nüvənin kütləsi,  $x, y, z$ , isə molekul üçün ümumi olan və başlangıcı molekulun kütlə mərkəzində yerləşən koordinat sistemində nəzərə alın  $i$ -ci nüvənin koordinatlarıdır.

Qeyd edək ki, adətən molekulun ətalət momentləri və molekul ilə bağlı olan koordinat sistemi anlayışları işlədilir və bu zaman molekulun baş ətalət momentləri və başlangıcı molekulun kütlə mərkəzi ilə üst-üstə düşən koordinat sistemi başa düşülür.

(4.1) ifadələrini yazarkən molekulun bərk cisim kimi qəbul edilməsinə uyğun olaraq nəzərdə tutulur ki, nüvələrin fəzada molekulun verilmiş tarazlıq konfigurasiyasına uyğun olaraq yerləşməsi dəyişməz (fiksə olunmuş) qalır. Lakin bu, nüvələrin öz tarazlıq vəziyyətlərinə nəzərə alın rəqslərinin amplitudu kifayət qədər kiçik olduqda fizika baxımından düzgün yaxınlaşma hesab olun bilər.

Xətti molekul üçün fırlanma hərəkətinə iki sərbəstlik dərəcəsi uyğun gəlir. Əyani təsəvvürlərə əsasən belə demək olar ki, bu halda fırlanma molekuldakı atomların nüvələrinin yerləşdiyi düz xəttə, yəni molekulun oxuna perpendikulyar olan ox ətrafında baş verir. Adətən  $z$  koordinat oxunu molekulun oxu boyunca yönəldirlər. Aydın ki, molekulun oxuna nəzərə alın ətalət momenti sıfıra bərabər, bu oxa perpendikulyar olan ixtiyari oxa nəzərə alın isə ətalət momenti sıfırdan fərqli olur. Beləliklə, xətti molekul üçün

$$I_x = I_y = I, \quad I_z = 0 \quad (4.2)$$

yaza bilərik. Burada nəzərə alınmalıdır ki,  $z$  oxuna perpendikulyar olan müstəvidə  $x$  və  $y$  oxlarının yönəlməsi ixtiyaridir.

Qeyri-xətti molekul üçün fırlanma hərəkətinə uyğun olan sərbəstlik dərəcələrinin sayı üçə bərabərdir. Qeyri-xətti molekulun fırlanması, əyani təsəvvürlərə əsasən, molekulun kütlə mərkəzindən keçən ixtiyari ox ətrafında baş verə bilər. Bu halda  $I_x, I_y$  və  $I_z$  ətalət momentlərinin üçü də sıfırdan fərqli olur və bu ətalət momentlərinin

qiymətlərinin nisbətindən asılı olaraq qeyri-xətti molekullar sferik, simmetrik və asimmetrik fırfıra tipli olurlar.

1) Əgər molekulun ətalət momentlərinin üçü də bir-birinə bərabərdirsə, yəni

$$I_x = I_y = I_z \quad (4.3)$$

şərti ödənilsə, belə qeyri-xətti molekul sferik fırfıra tipli olur.

2) Əgər molekulun ətalət momentlərindən ikisi bir-birinə bərabər, üçüncüsü isə onlardan fərqlidirsə, yəni

$$I_x = I_y \neq I_z \quad (4.4)$$

olarsa, belə qeyri-xətti molekul simmetrik fırfıra tipli olur. Buradan aydın olur ki, (4.2) və (4.4) şərtlərinə uyğun olaraq, xətti molekullara ətalət momentlərindən biri sıfıra bərabər olan ( $I_z = 0$ ) simmetrik fırfıra tipli molekullar kimi baxmaq olar.

3) Əgər molekulun ətalət momentlərinin üçü də sıfırdan fərqli olub, bir-birinə bərabər deyilsə, yəni

$$I_x \neq I_y \neq I_z \quad (4.5)$$

şərti ödənilsə, belə molekul asimmetrik fırfıra tipli olur.

Hər bir molekul üçün ətalət momentləri arasında (4.2) – (4.5) münasibətləri bu molekulun simmetriyasından asılı olub, onun hansı nöqtəvi qrupa mənsub olması ilə müəyyən edilir. Belə ki, tərtibi  $n \geq 3$  olan bir neçə simmetriya oxuna malik, yəni yüksək simmetriyalı (məsələn,  $T_d$  və  $O_h$  nöqtəvi simmetriya qruplarına mənsub olan) molekullar üçün (4.3) şərti ödənilir. Ona görə də  $n \geq 3$  tərtibli bir neçə simmetriya oxu olan molekullar (məsələn,  $CH_4$  molekulu) sferik fırfıra tipli olurlar.

Bir dənə  $n \geq 3$  tərtibli ayrılmış simmetriya oxuna malik molekullar üçün bu ox baş ətalət oxu olur. Belə molekul üçün həmin  $C_n$  oxuna perpendikulyar olan, hökmən bu oxun üzərində yerləşən kütlə mərkəzindən keçən və bir-birinə perpendikulyar olan bütün oxlara nəzərən ətalət momentləri eyni olur. Deməli,  $n \geq 3$  tərtibli bir dənə ayrılmış simmetriya oxu olan molekullar (məsələn,  $NH_3$  molekulu) bu  $C_n$  oxuna nəzərən  $I_z$ , həmin oxa və bir-birinə

perpendikulyar olub, istiqamətləri ixtiyari qaydada seçilə bilən  $x$  və  $y$  koordinat oxlarına nəzərən isə  $I_x$  və  $I_y$  ətalət momentinə malik olan simmetrik firfıra tipli olurlar.

Ayrılmış simmetriya oxuna malik molekullar kimi simmetrik firfıra tipində olmalı xətti molekullar üçün bu oxa, yəni molekulun  $C_\infty$  oxuna nəzərən ətalət momenti sıfıra bərabər olur ( $I_z = 0$ ) və (4.4) şərti (4.2)-yə çevrilir.

$n \geq 3$  tərtibli simmetriya oxları olmayan molekullar üçün ətalət momentinin üçü də, bir qayda olaraq, bir-birindən fərqli olur. Deməli,  $n \geq 2$  tərtibli simmetriya oxuna malik olan molekullar (məsələn,  $H_2O$  molekulu) asimmetrik firfıra tipli olmalıdırlar.

Nəhayət, qeyd edək ki, daha aşağı simmetriyaya malik olan molekullar üçün ətalət momentləri bəzi hallarda, molekulun simmetriyasından asılı olmayan səbəblərə görə, ya dəqiq, ya da ki, təqribən bir-biri ilə üst-üstə düşə bilər ki, buna da «təsadüfi» üst-üstə düşmə deyilir. Məsələn,  $D_{2h}$  simmetriya qrupuna mənsub olan etilen ( $C_2H_4$ ) molekulu asimmetrik firfıra tipli olmasına baxmayaraq, molekulun oxuna ( $C-C$ ,  $z$  oxu) nəzərən  $I_z$  ətalət momenti yüngül  $H$  atomları ilə təyin olunduğu üçün çox kiçik, bu oxa perpendikulyar olan  $x$  və  $y$  oxlarına nəzərən təyin olunmuş digər  $I_x$  və  $I_y$  ətalət momentləri isə xeyli böyük, həm də demək olar ki, bir-birinə bərabər olur (onların fərqi yalnız  $H$  atomlarının  $x$  və  $y$  oxlarından olan məsafələrinin müxtəlif olması ilə təyin olunur).

Qeyd edək ki, molekulların yuxarıda göstərilən sferik, simmetrik və asimmetrik firfıra tiplərinə bölünməsi yalnız təqribən bərk cisim kimi baxıla bilər, yəni kvazibərk molekullar üçün doğrudur. Əgər molekul kvazibərk deyilsə, yəni onun bəzi hissələrinin digər hissələrə nəzərən daxili fırlanması mümkündürsə, onda hökmən xüsusi təsnifat aparmaq zərurəti meydana çıxır. Lakin bir çox hallarda molekulu bərk cisim kimi hesab etməklə onun bütövlükdə fırlanma hərəkətinin öyrənilməsi ilə kifayətlənirlər.

3. Molekulu təşkil edən atomların nüvələrinin öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında rəqsi hərəkəti. Belə rəqslər nəticəsində

molekullarda kimyəvi rabitələrin uzunluğu, ümumiyyətlə, nüvələr arasındakı məsafələr və həm də valent bucaqlarının qiymətləri periodik olaraq dəyişir.

Əvvəlcə ikiatomlu molekulların rəqslərini ümumi şəkildə nəzərdən keçirək. İkiatomlu molekulların rəqslərinin öyrənilməsinin ikiatomlu molekulların spektroskopiyasında mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bundan başqa ikiatomlu molekulların rəqslərinə ixtiyari xətti və ya qeyri-xətti molekulların rəqslərinin nəzəriyyəsində çoxatomlu molekulların rəqslərinin xüsusi halı kimi baxmaq olar. Çoxatomlu molekulların rəqslərinə təqribi olaraq müxtəlif tezlikli ayrı-ayrı normal rəqslərin toplusu kimi baxmaq olar ki, bu rəqslərin də hər biri tarazlıq konfigurasiyasına nəzərən nüvələrin yerləşməsinin periodik dəyişməsindən ibarətdir. Bu normal rəqslər öz xarakteristikalarına görə az və ya çox dərəcədə ikiatomlu molekulun onun nüvələri arasındakı məsafənin periodik dəyişməsinə gətirən rəqslərinə oxşarırlar. Simmetriya baxımından çoxatomlu molekulun bütün rəqsləri tam simmetrik olan və tam simmetrik olmayan rəqslər kimi iki əsas sinfə bölünürlər.

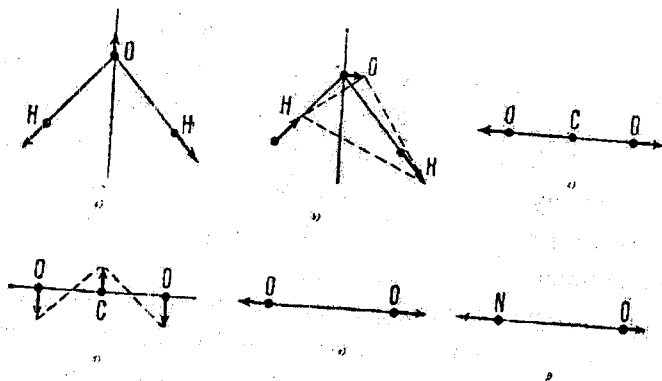
Tam simmetrik olan rəqslər elə rəqslərə deyilir ki, bu rəqslər zamanı molekulun simmetriyası pozulmur, yəni rəqs zamanı nüvələrin tarazlıq vəziyyətindən meylinə uyğun gələn hər bir anı konfigurasiyası onların tarazlıq halındakı konfigurasiyasının simmetriyasına malik olur.

Tam simmetrik olmayan rəqslər isə elə rəqslərə deyilir ki, bu rəqslər zamanı molekulun tarazlıq konfigurasiyasının simmetriyası pozulur, yəni rəqs zamanı nüvələrin tarazlıq vəziyyətindən meylinə uyğun gələn hər bir anı konfigurasiyasının simmetriyası onların tarazlıq konfigurasiyasının simmetriyasından aşağı olur. Simmetrik çoxatomlu molekullarda həmişə belə rəqslər olur.

Bəzi misallara baxaq.  $H_2O$  molekulunda  $O-H$  rabitələrinin uzunluğunun eyni cür dəyişməsi və həm də  $\angle HOH$  valent bucağının dəyişməsi ilə baş verən simmetrik rəqslər tam simmetrik rəqslərdir (şəkil 4.1,a). Bu molekulda baş verən antisimmetrik rəqslər, yəni  $O-H$  rabitələrinin uzunluğunun əks qaydada dəyişməsi (biri

uzananda digəri qısalır və əksinə) ilə baş verən rəqslər isə tam simmetrik olmayan rəqslər olur (şəkil 4.1, b). Birinci halda rəqs zamanı hər bir anda molekul bərabəryanlı üçbucaq kimi qalır və  $C_{2v}$  simmetriyası saxlanılır, ikinci halda isə rəqs zamanı molekul başqa formaya keçir və onun simmetriyası dəyişərək  $C_s$  olur.

Karbon qazının molekulu ( $CO_2$ ) üçün oksigen atomlarının karbon atomuna nəzərən simmetrik rəqsləri (şəkil 4.1, c) tam simmetrik olan, molekulun oxuna perpendikulyar istiqamətdə baş verən deformasiya rəqsləri (şəkil 4.1., d) isə tam simmetrik olmayan rəqslərdir. Birinci halda molekul  $D_{\infty h}$  simmetriyasını saxlayaraq xətti molekul kimi qalır, ikinci halda isə əyilərək başqa  $C_{2v}$  simmetriyasına malik olur.



Şəkil 4.1. Tam simmetrik olan və tam simmetrik olmayan rəqslər

Qeyd edək ki, ikiatomlu molekulun rəqsləri onun simmetriyasını pozmur. Belə ki, istər eyni atomlardan təşkil olunmuş  $A_2$  tipli (məsələn,  $O_2$ ) ikiatomlu molekulda atomların molekulun mərkəzinə nəzərən simmetrik (şəkil 4.1, e) və istərsə də müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş  $AB$  tipli (məsələn,  $NO$ ) ikiatomlu molekulda atomların antisimmetrik (şəkil 4.1, f) rəqsləri zamanı birinci halda  $D_{\infty h}$ , ikinci halda isə  $C_{\infty v}$  simmetriyası saxlanılır. Deməli,

ikiatomlu molekulların rəqsləri tam simmetrik olan rəqslərdir. Çoxatomlu molekulların tam simmetrik olan rəqsləri ikiatomlu molekulların rəqslərinə daha çox oxşardır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, eyni bir kimyəvi elementin iki izotopunun atomlarından təşkil olunmuş ikiatomlu molekullarda (məsələn,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  və s.) onların mərkəzinə nəzərən rəqslər simmetrik olurlar. Bu halda, əslində simmetriya mərkəzi olmur və bütövlükdə molekulun simmetriyası  $C_{\infty v}$  olur. Molekulun elektron örtüyü isə yüksək dəqiqliklə  $D_{\infty h}$  simmetriyasına (simmetriya mərkəzi olmaqla) malik olur. Rəqslər zamanı isə molekulun elektron örtüyünün bu simmetriyası pozulur və ona görə də bu rəqslər çoxatomlu molekulların tam simmetrik olmayan rəqslərinə oxşar olurlar.

Həm iki -, həm də çoxatomlu molekulların rəqslərini amplitudun kiçik qiymətlərində qənaətbəxş dərəcədə yaxınlaşma ilə harmonik rəqslər hesab etmək olar. Belə yaxınlaşma geniş tətbiq oblastına malikdir və molekulların rəqslərinin öyrənilməsində mühüm rol oynayır. Ona görə də təbiidir ki, əvvəlcə harmonik rəqslər və sonra isə harmoniklikdən kənara çıxan, yəni anharmonik rəqslər öyrənilməlidir.

Yalnız bir dənə rəqs sərbəstlik dərəcəsinə malik olan ikiatomlu molekullardan fərqli olaraq, çoxatomlu molekullarda rəqs sərbəstlik dərəcələrinin sayı üçdən çox olur. Elə bu faktın özü çoxatomlu molekulların rəqsi hərəkətinin mürəkkəbliyini göstərir. Molekulda atomların  $N$  sayı artdıqca ümumi halda qeyri-xətti molekullar üçün rəqs sərbəstlik dərəcələrinin  $r=3N-6$  və xüsusi halda xətti molekullar üçün  $r=3N-5$  sayı artır və buna müvafiq olaraq molekulların rəqsləri və deməli, rəqs spektrləri də mürəkkəbləşir.

İkiatomlu molekulların rəqslərinə oxşar olaraq amplitudun kiçik qiymətlərində çoxatomlu molekulların da rəqsləri harmonik rəqslər hesab oluna bilər. Məlumdur ki, rəqs sərbəstlik dərəcəsi  $r$  olan və tarazlıq vəziyyətləri ətrafında kiçik rəqslər edən sistem üçün  $r$  sayda normal rəqslər alınır. Hər bir normal rəqs müəyyən  $\nu_i (i=\overline{1,r})$  tezliyi ilə baş verir. Hissəciklər sisteminin (molekul da belə sistemdir)



rəqs halı, rəqs sərbəstlik dərəcələrinin  $r$  sayına uyğun olaraq, bir-birindən asılı olmayan və hissəciklərin öz tarazlıq vəziyyətlərindən meyllərini təyin edən  $x_\alpha$  rəqs koordinatları ilə xarakterizə olunur.  $\nu_i$  tezliyinə malik olan müəyyən normal rəqs zamanı bu koordinatlar

$$x_\lambda^{(i)} = x_{\lambda 0}^{(i)} \sin 2\pi\nu_i t \quad (\lambda = \overline{1, r}; i = \overline{1, r}) \quad (4.6)$$

qanunu ilə dəyişəcəklər. Burada  $x_{\lambda 0}^{(i)}$  -  $i$ -ci normal rəqs zamanı  $x_\lambda$  koordinatının dəyişmə amplitududur. Hər bir normal rəqsdə, ümumiyyətlə desək, bütün hissəciklər iştirak edirlər. Verilmiş normal rəqs üçün amplitudların nisbəti bu rəqsin formasını təyin edir. Belə ki, verilmiş  $i$ -ci normal rəqsin forması bu rəqs zamanı rəqs koordinatlarının (4.6) dəyişməsinin  $x_{10}^{(i)}, x_{20}^{(i)}, \dots, x_{r0}^{(i)}$  amplitudlarının nisbəti ilə təyin olunur. Əgər rəqs koordinatları olaraq atomlar arasındakı rabitələrin  $q_\lambda$  dəyişmələrini və rabitələr arasındakı bucaqların  $\alpha_\mu$  dəyişmələrin götürsək, onda hər bir rəqsin forması müxtəlif rabitələrin uzunluğunun və bucaqların qiymətinin  $q_{\lambda 0}$  və  $\alpha_{\mu 0}$  dəyişmə amplitudlarının nisbəti ilə xarakterizə olunacaqdır. Bu isə formasına görə normal rəqslərin təsnifatını verməyə imkan yaradır. Molekulların rəqsləri formasına görə valent rəqsləri və deformasiya rəqsləri kimi iki yerə bölünə bilər.

Valent rəqsləri elə rəqslərə deyilir ki, bu rəqslər zamanı əsasən rabitələrin uzunluqları dəyişir, rabitələr arasındakı bucaqlar isə təqribən dəyişməz qalır. Beləliklə, valent rəqsləri üçün

$$q_\lambda^{(i)} \neq 0, \quad \alpha_\mu^{(i)} \approx 0 \quad (4.7)$$

olur. Məsələn, su molekulu üçün  $q_1 \neq 0$ ,  $q_2 \neq 0$ ,  $\alpha \approx 0$  şərti ödənən rəqs valent rəqsi olacaqdır.

Valent rəqsləri zamanı rabitələr arasındakı bucaqların dəyişməsi sıfır dəqiq bərabədirsə ( $\alpha_\mu^{(i)} = 0$ ), bu limit halı sırf valent rəqsləri adlanır. Belə limit halı müəyyən simmetriyaya malik olan molekulların bəzi rəqsləri üçün reallaşır. Məsələn, xətti molekullar üçün atomların molekulun oxu boyunca rəqsinə uyğun olan xətti normal rəqsləri sırf valent rəqsləridir. Belə rəqslər (simmetrik və

antisimmetrik). Məsələn,  $CO_2$  molekulunda baş verə bilər. Sırf valent rəqslərinə başqa bir misal olan metan ( $CH_4$ ,  $T_d$  simmetriyası) molekulunun tam simmetrik olan rəqslərini göstərmək olar. Bu rəqslər zamanı  $H$  atomlarının hamısı mərkəzi  $C$  atomuna nəzərən üç tərtibli tetraedrik oxlar ( $C-H$  rabitə xətləri) boyunca eyni zamanda rəqs edirlər,  $C-H$  rabitələrinin dördünün də uzunluğu eyni cür dəyişir və bu rabitələr arasındakı tetraedrik bucaqların qiyməti  $109^{\circ}28'$  sabit qalır.

Deformasiya rəqsləri elə rəqslərə deyilir ki, bu rəqslər zamanı əsasən rabitələr arasındakı bucaqlar dəyişir, rabitələrin uzunluqları isə təqribən dəyişməz qalır. Beləliklə, deformasiya rəqsləri üçün

$$q_{\lambda}^{(i)} \approx 0, \alpha_{\mu}^{(i)} \neq 0 \quad (4.8)$$

olur. Məsələn, su molekulunu üçün  $q_1 \approx 0, q_2 \approx 0, \alpha \neq 0$  şərti ödənməklə baş verən rəqs deformasiya rəqsidir.

Deformasiya rəqsləri zamanı rabitələrin uzunluğunun dəyişməsinin sıfır dəqiq bərabər ( $q_{\lambda}^{(i)} = 0$ ) olduğu limit halı sırf deformasiya rəqsləri adlanır. Sırf valent rəqsləri kimi bu rəqslər də müəyyən simmetriyaya malik olan molekularda baş verir. Məsələn, xətti molekularda xətti rəqslərdən başqa atomların molekulun oxuna perpendikulyar istiqamətdə hərəkət etməsi ilə baş verən rəqslər də baş verir. Buna misal olaraq  $CO_2$  molekulunda  $O$  atomlarının və  $C$  atomunun molekulun oxuna perpendikulyar istiqamətdə əks faza ilə baş verən rəqslərini göstərmək olar (şəkil 4.1., d). Belə rəqslər nəticəsində  $C-O$  rabitələri arasındakı bucaq dəyişir, rabitələrin uzunluqları isə kiçik qərslər zamanı dəyişməz qalır. Doğurdan da,  $O$  atomlarının molekulun oxuna perpendikulyar istiqamətdə kiçik meylini  $y$  ilə işarə etsək və  $y \ll \rho_0$  olduğunu nəzərə alsaq, rəqs zamanı  $C-O$  rabitəsinin ani

$$\rho = \sqrt{\rho_0^2 + y^2} \approx \rho_0 \left(1 + \frac{y^2}{2\rho_0^2}\right)$$

ilk  $\rho_0$  uzunluğuna bərabər və deməli, rəqsi də sırf deformasiya rəqsi hesab etmək olar.

Əslində isə molekulun rəqsi həm valent, həm də deformasiya rəqsinə yaxın olur. Bundan başqa, eyni zamanda həm rabitələrin dəyişməsinin  $q_{\lambda\sigma}$  amplitudunun, həm də rabitələr arasındakı bucaqların dəyişməsinin  $\alpha_{\mu\sigma}$  amplitudunun eyni zamanda böyük olduğu aralıq hallar da ola bilər. Lakin hər halda molekulun rəqslərini valent və deformasiya rəqsləri kimi iki yerə bölmək adətən mümkün olur.

Molekulların rəqslərinin valent və deformasiya rəqsləri kimi təsnifatından başqa onların lokallaşma dərəcəsinə görə də növlərə ayrılması çox mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Molekulun bütövlükdə bir tam kimi rəqsləri ilə yanaşı onun ayrı-ayrı hissələrinin rəqsləri və müəyyən rabitələrdə və bucaqlarda lokallaşmış rəqslər də baş verə bilər.

Molekulun bütövlükdə bir tam kimi lokallaşmamış rəqslərinə nümunəvi misal olaraq karbohidrogenlərin molekullarında karbon zəncirinin, xüsusi halda isə benzol molekulunda qapalı zəncir olan karbon həlqəsinin rəqslərini göstərə bilərik.

Molekulun müəyyən hissəsində lokallaşmış rəqslərə ən yaxşı misal karbohidrogen molekullarının  $CH_2$  və  $CH_3$  qruplarında hidrogen atomlarının rəqsləridir. Müəyyən rabitədə lokallaşmış rəqslərə isə bir dəfə  $C=C$  ikiqat rabitəsi olan üzvü molekularda rast gəlinir; bu rabitənin uzunluğunun dəyişmələri digər rabitələrin və bucaqların dəyişmələrindən xeyli dərəcədə asılı olmayaraq baş verir. Molekulun müəyyən hissələrində və ya müəyyən rabitədə rəqslərin lokallaşması rəqs edən atomların kütlələri arasındakı nisbətdən bilavasitə asılıdır. Belə ki, müxtəlif kütləli iki atom bir-biri ilə rabitədə olduqda ümumi kütlə mərkəzinə nəzərən rəqslərdə əsasən yüngül atom iştirak edir. Bu hal üzvü molekularda  $C-H$  rabitələri üçün xüsusilə mühüm əhəmiyyət kəsb edir; hidrogen atomunun kütləsi karbon atomunun kütləsindən 12 dəfə kiçik olduğu üçün karbon atomu praktik olaraq sükunətdə olur və onunla rabitədə olan hidrogen atomu isə rəqs edir.  $CH$ ,  $CH_2$  və  $CH_3$  qruplarında hidrogen atomlarının karbon atomuna nəzərən valent rəqsləri bu

qrupların daxili rəqsləri olub, karbon atomunun digər daha ağır atomlarla rabitələrinə az təsir edirlər. Bunun nəticəsində həmin rabitələrin uzunluqlarının dəyişmələri  $H$  atomları daxil olan qrupların daxilində  $C-H$  rabitələrinin dəyişmələrindən xeyli dərəcədə asılı olmayaraq baş verir. Məsələn, etan molekulunda ( $C_2H_6$ )  $CH_3$  qruplarının daxilində baş verən rəqsləri  $C-C$  rabitəsi ilə birləşmiş  $CH_3$  qruplarının özlərinin bir-birinə nisbətən rəqslərindən təqribən asılı deyildirlər.

Əgər kütlələri eyni olan atomlar (məsələn, karbon zəncirində karbon atomları) arasında rabitə mövcuddursa, onda bu rabitənin uzunluğunun dəyişməsinə səbəb olan rəqslərdə hər iki atom iştirak edir. Bunun nəticəsində, məsələn bütün karbohidrogen zəncirini əhatə edən rəqslər yaranır.

Rəqslərin təsnifatı üçün rəqs edən atomların kütlələrinin nisbətindən başqa müxtəlif rabitələrin uzunluqlarının və bu rabitələr arasındakı bucaqların dəyişmələri zamanı yaranan qüvvələrin qiymətlərinin də nisbəti mühüm rol oynayır. Bu qüvvələrin qiymətləri uyğun kvazielastiklik əmsalı ilə təqribi təyin olunur.

Müxtəlif rəqslərin tezliklərini ən kobud şəkildə qiymətləndirmək üçün ikiatomlu molekulun harmonik rəqslərinin tezliyini təyin edən

$$\nu_\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{k_\lambda}{M_\lambda}} \quad (4.9)$$

düsturundan istifadə etmək olar. Burada  $k_\lambda$  - kvazielestiklik (qüvvə) sabiti,  $M_\lambda$  - baxılan rabitəni əmələ gətirən atomların gətirilmiş kütləsidir.

(4.9)-dan görünür ki, müxtəlif rabitələrə və bucaqlara uyğun gələn tezliklərin nisbəti, qüvvə sabitlərinin və gətirilmiş kütlələrin nisbətlərindən asılı olacaqdır:

$$\frac{\nu_\lambda}{\nu_\mu} = \sqrt{\frac{k_\lambda M_\mu}{k_\mu M_\lambda}} \quad (4.10)$$

Rabitələr arasında bucaqların dəyişməsi bu rabitələrin uzunluqlarının dəyişməsinə nisbətən daha asan baş verir. Ona görə

də bucaqların dəyişməsi üçün  $k_{def}$  qüvvə sabiti rabitələrin uzunluqlarının dəyişməsi üçün  $k_{val}$  qüvvə sabitinə nisbətən xeyli kiçik olur:

$$k_{def} \ll k_{val} . \quad (4.11)$$

Adətən  $k_{def}$  sabiti  $k_{val}$  sabitindən təqribən 10 dəfə kiçik olur. Məsələn, metan molekulunda  $\angle HCH$  valent bucağının dəyişməsi üçün  $k_{\alpha} = k_{def}$  sabiti  $C-H$  rabitəsinin uzunluğunun dəyişməsi üçün  $k_{\beta} = k_{val}$  sabitindən 12 dəfə, su molekulunda isə  $\angle HOH$  valent bucağı və  $O-H$  rabitəsi üçün 11 dəfə kiçikdir. Karbon zəncirində isə  $\angle CCC$  valent bucağı və  $C-C$  rabitəsi üçün  $k_{def} \approx k_{val} / 12$  olur.

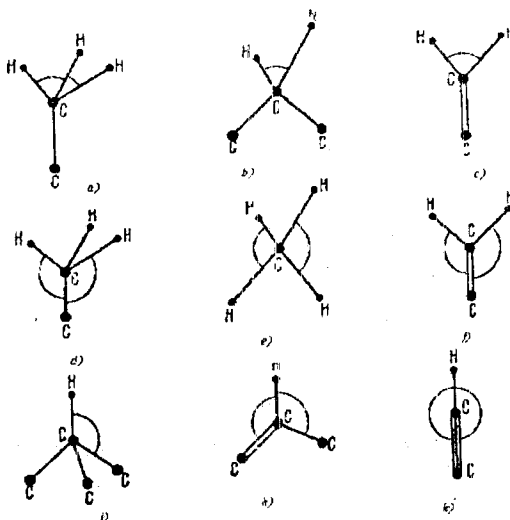
(4.10) ifadəsindən görünür ki, deformasiya rəqslərinin tezliyi bu bucağı əmələ gətirən rabitələrin valent rəqslərinin tezliyindən xeyli kiçik olmalıdır. Doğurdan da hesablamalar göstərir ki, deformasiya rəqslərinin tezliyi uyğun valent rəqslərinin tezliyindən 2-3 dəfə kiçik olur.

Mühüm əhəmiyyət kəsb edən karbohidrogen molekullarında iki  $C-H$  rabitələri arasında qalan  $\angle HCH$  valent bucağının deformasiya rəqslərinin tezlikləri  $C-H$  rabitələrinin valent rəqslərinin tezliklərindən təqribən iki dəfə,  $C-H$  rabitəsi ilə  $C-C$  rabitəsi arasında qalan  $\angle CCH$  bucaqlarının valent rəqslərinin tezlikləri isə təqribən üç dəfə kiçikdir. Bu halda  $C-H$  rabitələrinin deformasiya rəqslərini daxili və xarici deformasiya rəqsləri kimi iki növə ayırmaq məqsədəuyğundur.

$C-H$  rabitəsinin daxili deformasiya rəqsləri zamanı  $CH_3$  qrupunun daxilində (bu qrupun  $C$  atomu sadə rabitə ilə həm də digər  $C$  atomları ilə və ya ikiqat rabitə ilə bir dənə  $C$  atomu ilə birləşmişdir, şəkil 4.2., b, c)  $\angle HCH$  bucaqları dəyişirlər.

$C-H$  rabitəsinin xarici valent rəqsləri zamanı isə bütövlükdə  $CH_3$  və ya  $CH_2$  qrupunun  $C-C$  və ya  $C=C$  rabitələrinə nəzərən oriyentasiyasını (yönəlməsini) təyin edən  $C-C-H$  və ya  $C=C-H$  bucaqları dəyişirlər (şəkil 4.2, d, e, f). Bundan başqa  $C$  atomu digər bir, iki və üç  $C$  atomları ilə birləşən  $CH$  qrupunda  $C-H$  rabitəsinin

oriyentasiyasını təyin edən  $C-C-H$ ,  $C=C-H$  və ya  $C\equiv C-H$  bucaqlarının da dəyişməsinə (şəkil 4.2., j, h, k) xarici deformasiya rəqslərinə aid etmək lazımdır.



Şəkil 4.2. Deformasiya rəqsləri

Deformasiya rəqslərinin daxili və xarici deformasiya rəqslərinə bölünməsi hidrogen atomları daxil olan digər qruplarda, məsələn  $NH_2$  qruplarında da edilə bilər.

Müxtəlif valent və ya müxtəlif deformasiya rəqslərinin müqayisəsi zamanı atomların kütlələrinin fərqli olması əsas rol oynadığı halda, qüvvə sabitlərinin fərqli olması daha az rol oynayır.

$H$  atomunun kütləsinin kiçik olması sayəsində  $C-H$ ,  $O-H$ ,  $N-H$  rabitələrinin valent rəqslərinin tezliyi  $3000-3500\text{sm}^{-1}$  ( $1\text{sm}^{-1} = 2,99793 \cdot 10^{10}\text{Hz}$ ) olur. Sadə  $C-C$  rabitələrin rəqslərinin tezliyi  $1000\text{sm}^{-1}$ -ə yaxındır. Bu isə  $C-C$  rabitələrin gətirilmiş kütləsinin  $C-H$  rabitələrin gətirilmiş kütləsindən xeyli böyük olmasına uyğun gəlir. Daha ağır atomlar daxil olan rabitələr üçün rəqslərin tezliyi daha kiçik olur. Məsələn,  $C-Cl$  rabitəsi üçün rəqslərin tezliyi  $700\text{sm}^{-1}$ -ə,  $C-I$  rabitəsi üçün isə  $500\text{sm}^{-1}$ -ə yaxındır.

Deformasiya rəqsləri üçün də buna oxşar nisbətər alınır. Məsələn,  $H-C-H$  bucaqlarının dəyişmə tezliyi  $1400sm^{-1}$ -ə yaxın olduğu halda  $C-C-C$  bucaqlarının dəyişmə tezliyi  $300-400sm^{-1}$  tərtibində, yəni təqribən üç dəfə kiçik olur. Bu da onun nəticəsidir ki, mərkəzi  $C$  atomuna birləşən atomların kütləsi 12 dəfə artmışdır.  $C-C-H$  bucaqlarının dəyişmələrinə uyğun olan xarici deformasiya rəqslərinin tezlikləri  $1000sm^{-1}$ -ə yaxın olur ki, bu da  $H-C-H$  bucaqlarının daxili deformasiya rəqslərinin tezliklərindən 1,4 dəfə kiçikdir. Bu isə onunla əlaqədardır ki,  $H-C-H$  bucağı üçün gətirilmiş kütlə  $C-C-H$  bucağı üçün olan gətirilmiş kütlədən təqribən iki dəfə kiçikdir.

Atomların kütlələri eyni olan halda valent rəqslərinin tezliklərinin fərqli olması müxtəlif məsələn, bir-, iki-, üçqat rabitələr üçün qüvvə sabitlərinin fərqi ilə təyin oluna bilər. Mühüm əhəmiyyət kəsb edən hallardan biri karbon atomları arasında sadə (birqat), ikiqat və üçqat rabitələr, yəni  $C-C$ ,  $C=C$  və  $C\equiv C$  rabitələridir. Sadə rabitədən ikiqat rabitəyə keçdikdə valent rəqslərinin tezliyi  $1000sm^{-1}$ -dən  $1600sm^{-1}$ -ə, ikiqat rabitədən üçqat rabitəyə keçdikdə isə  $1600sm^{-1}$ -dən  $2000sm^{-1}$ -ə qədər artır ki, bu da qüvvə sabitinin ümumi şəkildə  $(2000/1000)^2 = 4$  dəfə artmasına uyğundur.

Formasına görə rəqslərin təsnifatı əsasında baxılan molekullar üçün bir sıra rəqs növləri alınır. Məsələn, karbohidrogen molekulları üçün əsas rəqs növləri  $C-H$  valent rəqsləri,  $C-C$  valent rəqsləri,  $H-C-H$  və  $C-C-H$  bucaqlarının daxili və xarici deformasiya rəqsləri,  $C-C-C$  bucaqlarını deformasiya rəqsləri olur.

Molekulun rəqslərinin bu rəqslərin formasına görə təsnifatının mühüm nəticəsi ondan ibarətdir ki, rəqslərin müəyyən tezlikləri molekulda müəyyən rabitələrə və rabitə qruplarına, molekulun müəyyən fəza quruluşuna uyğun gəlir. Rəqslərin belə xarakteristik tezliklərinin olması öyrənilən molekulların quruluşu haqqında müəyyən nəticələrə gəlməyə imkan verir və rəqs spektrlərinə görə maddənin molekulyar spektral analizi üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

4. Elektronların hərəkəti. Elektronların kütləsi molekulu təşkil edən atomların nüvələrinin kütləsindən çox kiçik olduğuna görə, birinci yaxınlaşmada, nüvələrin hərəkətini nəzərə almayaraq, belə hesab etmək olar ki, nüvələr sükunətdədir və elektronlar sükunətdə olan bu nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahədə hərəkət edirlər.

Molekuldakı elektronları iki qrupa bölmək olar:

a) molekulu təşkil edən atomların daxili təbəqələrindəki elektronlar. Bu elektronlar həmişə uyğun nüvənin ətrafında «qalmaqla» hərəkət edir və molekulda kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak etmirlər. Məhz buna görə də onları qeyri-valent elektronları adlandırmaq olar.

b) molekuldakı atomların valent elektronları. Molekul əmələ gələrkən bu elektronlar bütün molekul üçün ümumiləşir, yəni molekulun bütün həcmi üzrə nüvələri əhatə etməklə hərəkət edərək dayanıqlı molekulun yaranmasına səbəb olan valent qüvvələrinin meydana çıxmasını təmin edirlər.

Molekul daxilində elektronların yuxarıda göstərilən iki qrupa bölünməsinin mümkünlüyü rentgenoqrafiya, elektronqrafiya və s. metodlar vasitəsilə alınmış çoxlu sayda təcrübi faktlar və həm də nəzəri hesablamalar vasitəsilə təsdiq olunmuşdur. Beləliklə, molekulaların bir sıra fiziki və kimyəvi xassələrini öyrənərkən, xüsusilə də bu məqsədlə kvantkimyəvi yarımempirik metodlardan istifadə etdikdə onların tərkibinə daxil olan atomların yalnız valent elektronlarını nəzərə almaqla kifayətlənmək olar. Çünki, atomların daxili təbəqələrindəki elektronlar kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak etmədiklərinə görə belə hesab etmək olar ki, hər bir molekulda bu elektronlardan və tərpənməz nüvələrdən ibarət olan «gövdə» müəyyən effektiv elektrostatik sahə yaradır və molekul üçün ümumiləşmiş elektronlar məhz bu sahədə hərəkət edirlər.

Molekul fizikasında axırncı üç hərəkət növü kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən tədqiq edilir.

Qeyd edək ki, molekulaların fiziki-kimyəvi xassələri və optik spektrləri özünü məhz onlarda baş verən elektron, rəqs və fırlanma hərəkətləri ilə əlaqədar olaraq büruzə verir. Elektronlar atom



nüvələrinə nisbətən çox kiçik kütləyə malik olduğundan, birinci yaxınlaşmada molekulda rəqs və fırlanma hərəkətlərini nəzərə almamaq və vəziyyətləri fəzada fiksə olunmuş nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahədə elektronların hərəkəti üçün Şredinger tənliyini həll etmək olar. Sonrakı yaxınlaşmalarda isə rəqs və fırlanma hərəkətlərini də bir-birindən ayıraraq öyrənmək mümkündür. Molekullarda elektronların hərəkətinin, rəqsi hərəkətin və fırlanma hərəkətinin bir-birindən asılı olmayaraq ayrı-ayrılıqda öyrənilməsi ümumiyyətlə adiabatik yaxınlaşma adlanır. Lakin bəzi hallarda adiabatik yaxınlaşma dedikdə molekulda atomların nüvələrini sükunətdə, rəqs və fırlanma hərəkətlərini «donmuş» hesab etməklə yalnız elektronların hərəkətinin öyrənilməsi başa düşülür.

Ümumiyyətlə adiabatik yaxınlaşmanın mümkünlüyü 1927-ci ildə Born və Oppenheymer tərəfindən ilk dəfə riyazi baxımdan əsaslandırılmışdır. Ona görə də adiabatik yaxınlaşmanı çox zaman Born-Oppenheymer yaxınlaşması da adlandırırlar.

### **§ 5. Molekuldakı hərəkət növlərinə uyğun olan enerjilərin bir-biri ilə müqayisəsi**

§ 4-də göstərildiyi kimi, (molekulda elektronların kütləsi atomların nüvələrinin kütləsindən çox kiçik olduğu üçün adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etmək, yəni elektronların hərəkətini nüvələrin hərəkətini nəzərə almadan öyrənmək olar. Həm də ümumi halda molekulda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərini bir-birindən ayırmaq mümkündür. Bu müddəanın kifayət qədər doğru olduğuna bilavasitə inanmaq olar. (Belə ki, müəyyən edilmişdir ki, bu müqayisəni həm klassik, həm yarımklassik və həm də kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən aparmaq olar və bütün bu hallarda elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinin nisbətləri üçün alınan qiymətlərin tərtibi eyni olur. ]

Əvvəlcə molekulda rəqs və elektron enerjilərinin bir-biri ilə müqayisəsinə baxaq.

Klassik fizika baxımından atom və molekulların elektron spektrləri kvazielastiklik qüvvəsinin təsiri altında elektronun

$$\nu_{el} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{m_e}} \quad (5.1)$$

tezliyi ilə baş verən rəqslərinə uyğundur. Burada  $k_e$  - kvazielastiklik əmsali (qüvvə sabiti),  $m_e$  - elektronun kütləsidir.

Molekulların rəqs spektrləri isə baxılan molekulda atom nüvələrinin bir-birinə nisbətən rəqsi hərəkətinə uyğun gəlir ki, bu rəqslərin də tezliyi tərtibcə

$$\nu_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_r}{M}} \quad (5.2)$$

düsturu ilə təyin oluna bilər. Burada  $M$  - atom nüvəsinin kütləsi tərtibində olan kəmiyyət,  $k_r$  - rəqsi hərəkəti xarakterizə edən qüvvə sabitidir. Məsələn, xüsusi halda, ikiatomlu molekullar üçün (5.2) düsturu bu molekulu əmələ gətirən atomların nüvələri arasındakı  $R$  məsafəsinin harmonik rəqsə uyğun dəyişməsi tezliyini təyin edir. Bu halda  $M$  kəmiyyəti kütlələri  $M_1$  və  $M_2$  olan nüvələrin (yəni, molekulun)  $M = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  gətirilmiş kütləsinə,  $k_r$  isə  $R$  məsafəsi dəyişdikdə meydana çıxan kvazielastiklik qüvvəsinə xarakterizə edən qüvvə sabitinə bərabər götürülməlidir.

Molekulda elektronların hərəkəti və nüvələrin rəqsi hərəkəti elektrostatik (yəni, Kulon) qüvvələrinin təsiri altında baş verdiyindən belə hesab etmək olar ki, (5.1) və (5.2) ifadələrində  $k_e$  və  $k_r$  qüvvə sabitlərinin qiymətlərinin tərtibi təqribən eynidir:

$$k_e \approx k_r \quad (5.3)$$

Onda belə nəticəyə gəlmək olar ki,  $\nu_r$  rəqs tezliyinin  $\nu_e$  elektron tezliyinə və deməli,  $E_r = h\nu_r$  rəqs enerjisinin  $E_e = h\nu_e$  elektron enerjisinə olan nisbəti

$$\frac{E_r}{E_e} = \frac{\nu_r}{\nu_e} = \sqrt{\frac{m_e}{M}} \quad (5.4)$$

kimi, yəni elektronun kütləsinin nüvənin kütləsinə nisbətinin kvadrat kökünə bərabər olur.

Məsələn,  $H_2$  molukulu üçün  $E_e \approx 10eV$  götürmək olar ki, bu da  $H$  atomunda Layman seriyasının birinci xəttinə ( $n_1 = 1 \rightarrow n_2 = 2$  keçidinə) uyğun gələn udulma (həyəcanlaşma) enerjisinə bərabərdir. Digər tərəfdən,  $H_2$  molekulunda qonşu rəqs səviyyələrinin enerjiləri fərqi  $\approx 0,5eV$  ( $\approx 4000sm^{-1}$ ) qədərdir. Beləliklə,  $H_2$  molukulu üçün

$$\frac{E_r}{E_e} \approx \frac{1}{20} \quad (5.5)$$

alınır.

$H_2$  molekulunun götürülmüş kütləsi  $M = \frac{M_H}{2} = \frac{1836m_e}{2} = 918m_e$  olduğundan (5.4)-ə əsasən

$$\frac{E_r}{E_e} = \sqrt{\frac{m_e}{M}} = \sqrt{\frac{1}{918}} \approx \frac{1}{30} \quad (5.6)$$

alınır ki, bu da tərtibcə (5.5) ilə eynidir.

Deməli, molekulda rəqs enerjisinin elektron enerjisinə nisbəti elektronun kütləsinin nüvənin kütləsinə olan nisbətinin kvadrat kökünə təqribən bərabərdir.

İndi isə fırlanma enerjisini elektron enerjisi ilə müqayisə edək. Elektron enerjisini elektronun nüvə ərafında fırlanma hərəkətinin  $T_f$  kinetik enerjisi ilə eyni tərtibli hesab etmək olar:

$$E_e \approx T_f = \frac{M_{orb}^2}{2m_e a^2} \quad (5.7)$$

Burada  $M_{orb}$  - elektronun orbital impuls momenti,  $a$  - elektronun nüvədən olan məsafəsidir.

Qeyd edək ki, dairəvi Bor orbitləri üçün (5.7) düsturu dəqiq ödəyir:  $|E| = T_f = \frac{M_{orb}^2}{2m_e a^2}$ , burada  $a$  - orbitin radiusudur.

Kvant mexanikasında isə fırlanma hərəkətinin kinetik enerji operatoru  $\hat{T}_f = \frac{\hat{M}_{orb}^2}{2m_e r^2}$  kimi təyin olunur. Burada  $\hat{M}_{orb}^2$  - orbital impuls momentinin kvadratı operatoru,  $r$  - elektronun nüvədən olan məsafəsidir. Elektron halı üzrə  $T_f$  kəmiyyətinin  $\bar{T}_f$  orta qiymətini

tapsaq (5.7)-yə oxşar ifadə alınır ki, bu ifadədə  $M_{orb}^2$  kəmiyyəti əvəzinə  $\hat{M}_{orb}^2$  operatorunun  $M_{orb}^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$  məxsusi qiymətini götürmək və  $\frac{1}{a^2} = \frac{1}{r^2}$  olduğunu nəzərə almaq lazımdır. Onda (5.7) -də  $a = 10^{-8} \text{ sm}$  və  $\ell = 1$  olduqda  $M_{orb}^2 = 2\hbar^2$  yazaraq

$$T_f = \frac{2\hbar^2}{2m_e a^2} = \frac{(1,05 \cdot 10^{-27})^2}{0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-16}} \approx 10^{11} \text{ erg} \approx 6 \text{ eV}$$

alırıq ki, bu da elektron enerjisinin qiymətləri tərtibindədir (burada  $1 \text{ erg} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ eV}$  olduğu nəzərə alınmışdır).

Molekulun fırlanma enerjisi isə, (5.7) düsturuna oxşar olaraq, tərtibcə

$$E_f \approx \frac{M_f^2}{2I} = \frac{M_f^2}{2M\rho^2} \quad (5.8)$$

ifadəsi ilə təyin oluna bilər. Burada  $M_f$  - molekulun fırlanma hərəkətinə uyğun olan impuls momenti,  $I$  isə  $2M\rho^2$  tərtibində olan ətalət momenti,  $\rho$  - molekulun ölçüsü tərtibində,  $M$  isə nüvələrin kütləsi tərtibində olan kəmiyyətdir.

Qeyd edək ki, (5.8) düsturu əslində gətirilmiş kütləsi  $M$ , nüvələrarası məsafəsi  $\rho$  və ətalət momenti  $I = M\rho^2$  olan ikiatomlu molekulun fırlanma enerjisinin klassik fizikaya görə ifadəsidir. Çoxatomlu molekullar üçün bu düstur, qeyd olunduğu kimi, yalnız tərtibcə düzgün qiymətlər verə bilər.

İmpuls momentinin

$$M = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (5.9)$$

ümumi kvantlanma qanununa görə bütün növ impuls momentlərinin kvadratı eyni bir  $(\hbar J)^2$ ,  $J$  kvant ədədinin kiçik qiymətlərində isə  $\hbar^2$  tərtibində olur. Ona görə də

$$M_{orb}^2 \approx M_f^2 \quad (5.10)$$

və atomda elektronun nüvədən olan məsafəsinin molekulun ölçüləri tərtibində, yəni

$$a \approx \rho \quad (5.11)$$

olduğunu (5.7) və (5.8)- də nəzərə alsaq

$$\frac{E_f}{E_e} \approx \frac{m_e}{M} \quad (5.12)$$

yaza bilərik. Deməli, molekulda fırlanma enerjisinin elektron enerjisinə olan nisbəti elektronun kütləsinin nüvənin kütləsinə olan nisbətinə tərtibcə bərabərdir.

Məsələn, hidrogen molekulunda  $J=0$  və  $J=1$  fırlanma səviyyələrinin enerjiləri fərqi təqribən  $120 \text{ sm}^{-1} \approx 0,015 \text{ eV}$  olduğundan (5.12)-yə əsasən

$$\frac{E_f}{E_e} \approx \frac{0,015}{10} \approx \frac{1}{700} \quad (5.13)$$

alınır ki, bu da (5.6)-ya uyğun gəlir.

Elektron enerjisinin tərtibini 1 qəbul edərək (5.4) və (5.12) ifadələrinin müqayisəsinə əsasən

$$E_e : E_r : E_f = 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M} \quad (5.14)$$

yaza bilərik. Burada  $\gamma = \sqrt{m_e/M}$  kiçik parametr hesab edilsə,  $E_e$  kəmiyyətinə nəzərən  $E_r$  birinci,  $E_f$  isə ikinci tərtib kiçik kəmiyyət olur.

Qeyd edək ki, (5.14) münasibətini kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq 1927- ci ildə Born və Oppenheimer riyazi yolla isbat etmişlər. Bu məqsədlə onlar molekulun  $\hat{H}$  Hamilton operatorunu

$$\beta = \sqrt{\frac{m_e}{M}} \quad (5.15)$$

kiçik parametri üzrə

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta \hat{H}_1 + \beta^2 \hat{H}_2 + \beta^3 \hat{H}_3 + \beta^4 \hat{H}_4 + \dots \quad (5.16)$$

kimi sıraya ayıraraq müəyyən etmişlər ki, molekulun enerjisi

$$E = E_0 + \beta^2 E_2 + \beta^4 E_4 + \dots \quad (5.17)$$

şəklində yazıla bilər.

(5.17) ayrılışında  $\beta$  parametrinin tək üstləri daxil olan hədlər sıfıra bərabərdir və sıfıncı tərtib hədd elektron, ikinci tərtib hədd

rəqs, dördüncü tərtib hədd isə fırlanma enerjisinə uyğundur. (5.16) və (5.17) ayrılışında daha yüksək tərtibli hədlər müxtəlif hərəkət növləri arasında qarşılıqlı təsirlərə uyğun gəlir.

(5.17)-də birinci həddin tərtibini 1 götürsək, ikinci və üçüncü hədlər uyğun olaraq,  $\beta^2$  və  $\beta^4$  tərtibində olar ki, bu da (5.14)-ə tam uyğundur.

(5.14)-dən təkcə rəqs enerjisinin elektron enerjisindən və fırlanma enerjisinin isə rəqs enerjisindən kiçik olması deyil, həm də molekulda atomların kütləsi artdıqca rəqs və fırlanma enerjilərinin özlərinin də azalması görünür. Daha ağır atomlarda elektron enerjisinin tərtibi xarici təbəqələrdəki elektronlar üçün yüngül atomlardakından əsaslı şəkildə fərqlənmişdir. Lakin rəqs edən atomların kütləsi böyük olduqca rəqslərin tezliyi və deməli, rəqs enerjisi kiçilir. Bu halda fırlanma enerjisi də kiçilir. Bundan başqa daha mürəkkəb (çoxatomlu) molekulların  $\rho$  ölçüsü atomların  $a$  ölçüsünə nisbətən böyüməsi sayəsində də fırlanma enerjisinin azalması baş verir (bax: (5.8)). Burada hökmən qeyd etmək lazımdır ki, sonuncu mülahizələr yalnız əsas və birinci həyəcanlanmış rəqs və fırlanma səviyyələrinin enerjiləri fərqi ilə təyin olunan rəqs və fırlanma enerjilərinin azalması üçün doğrudur. Belə ki, molekulun bir sərbəstlik dərəcəsinə düşən rəqs və ya fırlanma enerjisi kifayət qədər yüksək temperaturlarda ( $\Delta E \ll kT$ ) atomların kütləsindən asılı deyildir; aşağı temperaturlarda isə ( $\Delta E \gg kT$ ) yüngül atomlardan təşkil olunmuş molekullar üçün hətta kiçik olur. Bu, onunla əlaqədardır ki, verilmiş  $kT$  üçün  $\Delta E$  böyük olur və  $\Delta E \gg kT$  şərti ödəndikdə isə həyəcanlanmış səviyyələrin  $e^{-\Delta E / kT}$  ilə mütənəsb olan məskunluğu  $\Delta E$  artdıqca kəskin azalır.

## § 6. Molekulyar spektrlərin ümumi xarakteri

Yuxarıda göstəriləni kimi, molekulda elektron, rəqs və fırlanma kimi üç hərəkət növü mövcuddur (§ 4). Aydındır ki, bunun

sayəsində moleklıların spektrləri atomların spektrinə nisbətən xeyli mürəkkəb olmalı və xarakterinə görə onlardan kəskin fərqlənməlidir.

§ 5-də deyilənlərə və (5.17) düsturuna əsasən molekulun enerjisi birinci, yəni adiabatik yaxınlaşmada (§ 4)  $E_e$  elektron,  $E_r$  rəqs və  $E_f$  fırlanma enerjilərinin cəmi kimi götürülə bilər:

$$E = E_e + E_r + E_f. \quad (6.1)$$

Məsələyə daha dəqiq yanaşdıqda (15.16) və (15.17) ayrılışlarında molekulda müxtəlif hərəkət növləri arasında qarşılıqlı təsirlərə uyğun gələn daha yüksək tərtibli hədlər də nəzərə alınmalıdır. Onda (6.1) enerjisinə molekulda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətləri arasındakı qarşılıqlı təsirlərin enerjilərinə uyğun gələn hədlər də əlavə olunmalıdır:

$$E = E_e + E_r + E_f + W_{e,r} + W_{e,f} + W_{r,f}. \quad (6.2)$$

Burada sonuncu üç həddin hər biri ilk üç hədlə müqayisədə birinci yaxınlaşmada nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olan həyəcanlaşmalar kimi qəbul oluna bilər. İşarələnmələrindən aydın olduğunu kimi,  $W_{e,r}$ ,  $W_{e,f}$  və  $W_{r,f}$ , uyğun olaraq, elektron və rəqs, elektron və fırlanma və rəqs və fırlanma hərəkətlərinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjiləridir. Burada bir mühüm məsələni qeyd etmək lazımdır ki, müəyyən şərtlər daxilində  $W_{e,r}$  enerjisini  $E_r$ ,  $W_{e,f}$  və  $W_{r,f}$  enerjilərini isə  $E_f$  enerjisinə aid etmək olar və onda molekulun enerjisinin (6.1) düsturuna uyğun şəkildə hissələrə ayrılması müxtəlif hərəkət növləri arasında qarşılıqlı təsirləri nəzərə aldıqda da düzgün hesab oluna bilər.

Molekulun enerjisinin (6.1) şəklində hissələrə ayrılması elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinin qiymətlərinin, § 5- də göstəriləni kimi, müxtəlif tərtibli olması sayəsində mümkündür. Belə ki, molekulda elektron enerjisinin qiyməti tərtibcə atomdakı kimi olub rəqs enerjisindən, rəqs enerjisi isə öz növbəsində fırlanma enerjisindən xeyli böyükdür:

$$E_e \gg E_r \gg E_f \quad (6.3)$$

Doğrudan da, molekulda elektron enerjisi bir neçə  $eV$ , rəqs enerjisi  $10^{-1} \div 10^{-2} eV$ , fırlanma enerjisi isə  $10^{-3} \div 10^{-5} eV$  tərtibində olur. Elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinin qiymətinin tərtibində olan məhz bu fərq sayəsində molekulların elektron, rəqs və fırlanma spektrləri dalğa uzunluqlarının və tezliklərin diapazonuna görə bir-birindən fərqlənirlər.

Ümumiyyətlə, atom nüvələrini, atomları, molekulları, mayeləri, bərk cisimləri və s. kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən öyrəndikdə müxtəlif növ enerji səviyyələri rast gəlir. Enerji səviyyələrinin növləri bir-birindən həm öyrənilən sistemlərdəki hərəkətin xarakteri, həm də verilmiş növdən olan iki qonşu səviyyənin enerjilərinin  $\Delta E$  fərqi qiyətində tərtibi ilə fərqlənirlər.  $\Delta E$ -nin tərtibi  $10^6 \div 10^{-10} eV$  intervalında dəyişir ki, bu da tezlik şkalasında tezliyin  $10^{20} - 10^{21} Hz$ -dən  $10^3 - 10^4 Hz$ -ə, dalğa uzunluğu şkalasında isə dalğa uzunluğunun  $10^{-12} m$ -dən  $10^5 m$ -ə qədər dəyişməsinə uyğundur.

Atom nüvələrinin enerji səviyyələri nüvəni təşkil edən nüklonların, yəni proton və neytronların hərəkəti ilə əlaqədardır və iki qonşu səviyyənin enerjiləri fərqi  $\Delta E$  bir neçə yüz min və milyon  $eV$  tərtibində olur. Bu enerji səviyyələri nüvə fizikasında öyrənilir və atom və molekulların enerji səviyyələrinə onların bilavasitə aidiyyəti yoxdur. Kondensə olunmuş sistemlərin enerji səviyyələri haqqında onu demək olar ki, burada əsasən kəsilməz (bütöv) enerji səviyyələri toplusu üstünlük təşkil edir və yalnız müəyyən limit hallarında onlar üçün kəskin ifadə olunmuş diskret enerji səviyyələri alınır. Atomların və sadə molekulların enerji səviyyələri əsasən diskret olur və yalnız ionlaşmaya və dissosiasiyaya səbəb olan güclü həyəcanlamalar zamanı onlar üçün kəsilməz enerji səviyyələri alınır.

Atom və molekullar üçün əsasən aşağıda göstərilən növ enerji səviyyələri və onlar arasında baş verən keçidlər mövcud olur.

1. Atom və molekulların elektron enerji səviyyələri. Bu növ enerji səviyyələrinin olması elektronların nüvələrə nisbətən hərəkəti ilə əlaqədardır. Daxili və xarici təbəqələrdə yerləşən elektronların



enerji səviyyələrini bir-birindən fərqləndirmək lazımdır. Belə ki, atom və molekulların daxili elektron təbəqələrindəki elektronların rabitə enerjisi bir neçə on  $eV$ -dan on minlərlə  $eV$ -a qədər olur və bu elektron səviyyələri arasındakı keçidlər nəticəsində rentgen spektrləri alınır ki, həmin spektrlər də rentgen spektroskopiyası metodları ilə öyrənilir. Atom və molekullarda xarici elektron təbəqələrindəki elektronların rabitə enerjisi isə çox da böyük olmayıb, bir neçə  $eV$  tərtibindədir ki, bu da dalğa ədədləri şkalasında bir neçə on min  $sm^{-1}$  qiymətinə uyğun gəlir. Optik və ya valent elektronları adlanan bu xarici elektronların enerji səviyyələri arasında baş verən keçidlər nəticəsində atom və molekulların görünən və ultrabənövşəyi oblastlarda yerləşən optik spektrləri alınır ki, həmin spektrlər də xarici elektron səviyyələri haqqında əsas məlumat mənbəyidir.

2. Molekulların rəqs səviyyələri. Bu növ enerji səviyyələri molekullarda atom nüvələrinin öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında baş verən və təqribi olaraq harmonik rəqslər hesab edilə bilən rəqsi hərəkətləri ilə əlaqədardırlar. Molekulların normal rəqsləri adlanan bu harmonik rəqslərin tezliyi enerji miqyasında  $0,025 \div 0,5eV$ , dalğa ədədləri şkalasında isə  $200 \div 1000, sm^{-1}$  intervalına uyğun gəlir. Molekulların rəqs səviyyələri arasında baş verən keçidlər infraqırmızı spektroskopiya metodları və işığın kombinasiya səpilməsi metodları ilə bilavasitə öyrənilir. Belə ki, məsələn, işığın kombinasiya səpilməsi zamanı düşən və səpilən işıqların tezliklərinin  $\Delta\nu$  fərqi səpici molekulların iki rəqs səviyyəsi arasındakı keçid tezliyinə bərabər olur. Bu metodlardan başqa molekulların rəqs səviyyələrini onların görünən və ultrabənövşəyi oblastda yerləşən elektron-rəqs spektrlərini tədqiq etmək yolu ilə də müəyyən etmək olar. Doğrudan da, molekullarda elektron keçidləri rəqs enerjisinin dəyişməsi və deməli, rəqs keçidləri ilə müşayiət olunur ki, bu da elektron-rəqs spektrlərinin yaranmasına səbəb olur.

3. Molekulların fırlanma səviyyələri. Bu növ enerji səviyyələri bütövlükdə molekulun fırlanma hərəkəti ilə əlaqədardır. Molekulun fırlanmasına üç ətalət momentinə malik olan təqribən

bərk cismin bir-birinə perpendikulyar olan üç ox ətrafında sferik fırfıranın (ətalət momentlərinin üçü də eynidir), simmetrik fırfıranın (iki ətalət momenti eynidir, üçüncü onlardan fərqlidir) fırlanması kimi baxılır. İki qonşu fırlanma səviyyəsinin enerjiləri fərqi ən yüngül molekullar üçün  $eV$ -un yüzdə bir hissələri, daha ağır molekullar üçün isə  $eV$ -un yüz mində bir hissələri qədər olur ki, bu da dalğa ədədləri şkalasında  $100 \pm 0,1 sm^{-1}$  intervalına uyğun gəlir. Məhz buna görə də fırlanma səviyyələri arasında keçidləri bilavasitə öyrənmək üçün infraqırmızı spektroskopiya (spektrin uzaq infraqırmızı oblastında), işığın kombinasiya səpilməsi (tezliyin kiçik  $\Delta\nu$  dəyişmələrində) və xüsusilə də radiospektroskopiya (spektrin mikrodalğalar oblastında) metodlarından istifadə edilir. Bundan başqa, molekulların fırlanma səviyyələrini yaxın infraqırmızı oblastda rəqs-fırlanma spektrlərinin, görünən və ultrabənövşəyi oblaslarda isə elektron-rəqs spektrlərinin öyrənilməsi əsasında müəyyən etmək olar. Belə ki, molekulların rəqs-fırlanma spektrləri rəqs enerjisinin dəyişməsinin eyni zamanda fırlanma enerjisinin də dəyişməsi, yəni fırlanma səviyyələri arasında keçidlərin baş verməsi ilə müşayiət olunması nəticəsində alınır. Bundan başqa, elektron-rəqs keçidləri də fırlanma keçidləri ilə müşayiət olunur ki, bu da elektron-rəqs spektrlərinin fırlanma strukturunun meydana çıxmasını təmin edir.

4. İncə quruluş səviyyələri. Atom və molekulların bir-birinə yaxın yerləşmiş bu növ enerji səviyyələri elektronun məxsusi momentə, yəni spinə malik olması ilə əlaqədardır. İki qonşu incə quruluş səviyyələrinin enerjiləri fərqi hidrogen atomu üçün  $eV$ -un yüz mində bir ( $sm^{-1}$ -in onda bir) hissələrindən ən ağır atomlar və belə atomların daxil olduğu molekullar üçün  $eV$ -un onda bir hissələri (yəni, minlərlə  $sm^{-1}$ ) qədər olur. Belə səviyyələr arasında baş verən keçidləri radiospektroskopiya metodları ilə spektrin mikrodalğalar oblastında öyrənmək olar. Görünən və ultrabənövşəyi oblastlarda spektrlərin multiplet quruluş adlanan xarakterik quruluşu alınır və özü də yüngül atomlar üçün bir-birinə yaxın yerləşmiş xətlər çoxluğu,

yəni multipletlər müşahidə olunur ki, «incə quruluş» adı da məhz buradan götürülmüşdür.

5. İfrat incə quruluş səviyyələri. Atom və molekulların bir-birinə çox yaxın yerləşmiş bu növ enerji səviyyələrinin olması atomların nüvələrinin məxsusi momentlərinin, yəni nüvə spinlərinin mövcudluğu ilə əlaqədardır. Nüvələrin maqnit və elektrik momentlərinin atomların və molekulların elektron təbəqələri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan bu səviyyələrin enerjiləri fərqi çox kiçik olub,  $eV$ -un on milyonda bir hissələrindən yüz mində bir hissələrinə, yəni  $sm^{-1}$ -in mində bir hissələrindən onda bir hissələrinə qədərdir. İfrat incə quruluş səviyyələri arasında keçidlər bilavasitə nüvə maqnit və nüvə kvadrupol rezonansı radiospektroskopik metodları vasitəsilə öyrənilir. Bir-birinə çox yaxın yerləşmiş səviyyələrin olması sayəsində spektrin görünən və ultrabənövşəyi oblastlarında spektral xətlərin çox kiçik parçalanmasına gətirir ki, «ifrat incə quruluş» anlayışı da bununla əlaqədar olaraq yaranmışdır. Nüvə momentlərinin təsiri ilə spektral xətlərin parçalanması həm də elektron paramaqnit rezonansı spektrlərinin və qazların fırlanma mikrodalğa udma spektrlərinin öyrənilməsi zamanı mikrodalğalar oblastında müşahidə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, incə quruluş səviyyələrinin mövcudluğu nüvələrin xassələri ilə əlaqədar olduğundan bu səviyyələrin öyrənilməsi nüvə fizikası məsələləri ilə sıx əlaqədardır. Lakin bu səviyyələrin nüvələrdə nüklonların hərəkətləri ilə əlaqədar olan və bir-birindən çox uzaqda yerləşən nüvə enerji səviyyələrindən fərqli olaraq, atom və molekul fizikası məsələlərinə bilavasitə aidiyyəti olduğundan onlar məhz atom və molekul fizikasında öyrənilir.

6. Maqnit quruluş səviyyələri. Bu növ enerji səviyyələri sərbəst atomların və molekulların enerji səviyyələrinin xarici maqnit sahəsində parçalanması nəticəsində alınır. Belə ki, xarici maqnit sahəsində incə quruluş səviyyələri və molekulların həm elektron, həm də fırlanma səviyyələri parçalana bilər. Güclü maqnit sahələrində elektron enerji səviyyələrinin parçalanması kəmiyyətə  $eV$ -un on mində bir (yəni, bir neçə  $sm^{-1}$ ), fırlanma səviyyələrinin ən incə

quruluş səviyyələrinin parçalanması isə  $eV$ -un on milyonda bir (yəni,  $sm^{-1}$ -in mində bir) hissələrini təşkil edir. Qonşu maqnit quruluş səviyyələri arasında keçidlər maqnit rezonansı radiospektroskopik metodları ilə bilavasitə müşahidə olunurlar. Spektrin görünən və ultrabənövşəyi oblastlarında maqnit sahəsində spektral xətlərin öyrənilən parçalanması Zeyeman effekti adlanır. Fırlanma xətləri üçün Zeyeman effekti spektrin mikrodalğalar oblastında müşahidə olunur.

«Zeyeman effekti» anlayışı yalnız spektral xətlərin deyil, həm də enerji səviyyələrinin maqnit sahəsində parçalanmasını göstərmək üçün işlədilir. Buna uyğun olaraq isə maqnit quruluş səviyyələrini Zeyeman parçalanması səviyyələri və ya sadəcə olaraq Zeyeman səviyyələri də adlandırılır.

7. Elektrik quruluş səviyyələri. Bu növ enerji səviyyələri sərbəst atomların və molekulların enerji səviyyələrinin xarici elektrik sahəsində parçalanması nəticəsində alınır. Belə ki, atomların və molekulların elektron səviyyələri, həm də elektrik dipol momentinə malik olan molekulların fırlanma səviyyələri xarici elektrik sahəsində parçalana bilər. On və yüz minlərlə  $V/sm$  intensivliyinə malik güclü elektrik sahələrində elektron enerji səviyyələrinin parçalanması kəmiyyətcə  $eV$ -un on mində bir və mində bir (yəni, bir neçə  $sm^{-1}$ -dən bir neçə on  $sm^{-1}$ -dək), intensivliyi  $10^3 V/sm$  tərtibində olan elektrik sahələrində fırlanma səviyyələrinin parçalanması isə  $eV$ -un milyonda bir (yəni,  $sm^{-1}$ -in yüzdə bir) hissələri qədər olur. Atomların və molekulların spektral xətlərinin onların elektron enerji səviyyələrinin parçalanmasına uyğun olaraq, xarici elektrik sahəsində Ştark effekti adlanan parçalanması spektrin görünən və ultrabənövşəyi oblastlarında müşahidə olunur. Dipol momentinə malik olan molekulların fırlanma səviyyələrinin xarici elektrik sahəsində parçalanması elektrik rezonansı radiospektroskopik metodu ilə bilavasitə öyrənilə bilər. Bu parçalanmanı həm də qazların mikrodalğa oblastında udma fırlanma spektrlərində

fırlanma xətlərinin parçalanmasını öyrənmək yolu ilə təyin etmək olar.

Zeyeman effektində olduğu kimi, «Ştark effekti» anlayışı da yalnız spektral xətlərin deyil, həm də enerji səviyyələrinin elektrik sahəsində parçalanmasını göstərmək üçün işlədilir. Özü də bu, həm xarici, həm də daxili elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində baş verə bilər və belə parçalanmadan alınan alt səviyyələr Ştark parçalanması səviyyələri adlanırlar.

Qeyd edək ki, molekulun da enerjisi atomun enerjisi kimi diskret qiymətlər alır, yəni kvantlanır. Belə ki, adiabatik yaxınlaşmada molekulun əvvəlcə elektron enerjisinin, sonra elektron enerjisinin verilmiş qiymətində rəqs enerjisinin və nəhayət, elektron və rəqs enerjilərinin verilmiş qiymətində fırlanma enerjisinin kvantlanmasına baxmaq olar. (6.1) ifadəsində hər bir hədd müəyyən qiymətlər alır.  $E_e, E_r$  və  $E_f$  enerjilərinin verilmiş qiymətlərində (6.1) kimi təyin olunan  $E$  enerjisi molekulun müəyyən elektron-rəqs-fırlanma halına uyğun olan müəyyən qiymət alır və bu hal bir-birindən uzaqda yerləşmiş elektron səviyyələrinin ( $E_e$ -nin müxtəlif qiymətləri), nisbətən bir-birinə yaxın yerləşmiş rəqs səviyyələrinin ( $E_r$ -in müxtəlif qiymətləri) və bir-birinə daha yaxın yerləşmiş fırlanma səviyyələrinin ( $E_f$ -in müxtəlif qiymətləri) toplusu ilə xarakterizə olunur. Bu enerji səviyyələrinin sxemi 6.1 şəklində göstərilmişdir. Həmin sxem enerji səviyyələrinin həqiqi miqyaslar gözənilmədən yerləşməsinin yalnız ümumi xarakterini nümayiş etdirir.

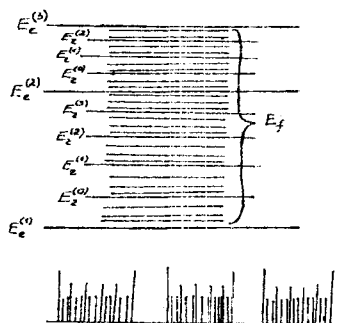
Molekul bir haldan digərinə keçərkən (6.1) ifadəsindəki  $E_e$  elektron,  $E_r$  rəqs və  $E_f$  fırlanma enerjilərinin üçü də dəyişə bilər.

Onda Borun məlum

$$h\nu = E' - E'' = \Delta E \quad (6.4)$$

tezliklər şərtinə əsasən süalanma keçidləri üçün

$$h\nu = E' - E'' = (E'_e - E''_e) + (E'_r - E''_r) + (E'_f - E''_f) \quad (6.5)$$



Şəkil 6.1.

yaza bilərik. Burada molekulyar spektroskopiyada qəbul olunmuş qaydalara uyğun sürətdə yuxarı elektron-rəqs-fırlanma səviyyəsinə aid olan kəmiyyətlər bir, aşağı səviyyəyə aid olan kəmiyyətlər isə iki dəfə ştrixlə işarə olunmuşdur.

Molekulda baş verən elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinin tezlikləri arasında (6.3)-ə uyğun olan

$$v_e \gg v_r \gg v_f \quad (6.6)$$

münasibətini və (6.4) ifadəsini nəzərə alsaq

$$\Delta E_e \gg \Delta E_r \gg \Delta E_f \quad (6.7)$$

olduğunu yaza bilərik.

Elektron enerjisinin dəyişməsi adətən rəqs və fırlanma enerjilərinin dəyişməsi ilə və buna uyğun olaraq elektron səviyyələri arasındakı keçidlər, yəni elektron keçidləri çoxlu sayda rəqs və fırlanma keçidləri ilə müşayiət olunur ki, bunun da nəticəsində molekulun şüalanma spektrində bir-birinə çox yaxın yerləşən spektral xətlər çoxluğu alınır (şəkil 6.1). Bu spektral xətlərin hər bir elektron keçidinə uyğun gələn çoxluğu bir zolaq kimi müşahidə olunur və məhz buna görə də molekulların spektrləri zolaqlı spektrlər adlanır.

Beləliklə, atomlar üçün alınan xətti spektrlərdən fərqli olaraq molekulların spektrləri ayrı-ayrı zolaqlar şəklində alınır ki, bu zolaqların da hər biri bir-birinə çox yaxın yerləşmiş rəqs və fırlanma

spektral xətlərindən ibarətdir. Bu zolaqların xassələri, hər bir zolağın eni, intensivliyi, qonşu zolaqlar arasındakı məsafə və s. hər bir konkret molekul üçün fərdi xarakter daşıyır.

Yuxarıda qeyd olunanlardan belə nəticə çıxır ki, molekulda elektron keçidləri nəticəsində alınan elektron spektrlərini elektron-rəqs-fırlanma spektrləri adlandırmaq daha düzgün olardı. Molekulun elektron spektrindəki hər bir zolağın özü də rəqs zolaqlarından (verilmiş  $\Delta E_e$  üçün  $\Delta E_r$  zolaqları), hər bir rəqs zolağı isə fırlanma xətlərindən (verilmiş  $\Delta E_e$  və  $\Delta E_r$  üçün  $\Delta E_f$  xətləri) ibarət olur. Molekulların elektron spektrləri görünən və ultrabənövşəyi oblastda yerləşirlər.

Əgər molekulun elektron halı dəyişmirsə, yəni  $\Delta E_e = 0$  olursa, onda rəqs enerjisi dəyişərkən yaxın infraqırmızı oblastda yerləşən rəqs spektrləri alınır. Bu zaman rəqs enerjisinin dəyişməsi (rəqs keçidi) fırlanma enerjisinin dəyişməsi (fırlanma keçidi) ilə müşayiət olunur və (6.5) ifadəsi

$$h\nu = E' - E'' = (E'_r - E''_r) + (E'_f - E''_f) \quad (6.8)$$

şəklinə düşür.

(6.8)-ə uyğun olaraq alınan və verilmiş  $\Delta E_r$  üçün müxtəlif  $\Delta E_f$  keçidlərinə uyğun olan fırlanma xətlərindən təşkil olunmuş ayrı-ayrı rəqs zolaqlarından ibarət olan spektrləri əslində rəqs-fırlanma spektrləri adlandırmaq olar. Lakin onları sadəcə olaraq molekulların rəqs spektrləri adlandırırlar.

(6.8) kimi keçidləri təkcə yaxın infraqırmızı oblastda deyil, həm də kombinasiya səpilməsində müşahidə etmək olar. Kombinasiya səpilməsi zamanı (6.8) səpilmə nəticəsində fotonun enerjisinin  $h\nu$  düşən -  $h\nu_{səpilmə}$  və uyğun olaraq, fotonun tezliyinin  $\nu$  düşən -  $\nu_{səpilmə}$  dəyişməsinə təyin edir. Adətən «rəqs spektrləri» dedikdə infraqırmızı rəqs-fırlanma spektrləri və kombinasiya səpilməsinin rəqs-fırlanma spektrləri (Raman rəqs spektrləri) anlayışları birgə nəzərdə tutulur. Hər iki növdən olan rəqs spektrləri, uyğun olaraq, infraqırmızı spektroskopiyaya üsulları və işığın kombinasiya səpilməsi üsulu ilə öyrənilir. Rəqs spektrlərində zolaqların yerləşməsi rəqs enerjisinin

dəyişməsinin  $\Delta E_r$  qiyməti ilə, bu zolaqda ayrı-ayrı xətlərin vəziyyətləri isə fırlanma enerjisinin dəyişməsinin  $\Delta E_f$  qiyməti ilə təyin olunur.

Qeyd edək ki, kombinasiya səpilməsi spektrlərini öyrəyərkən, bir qayda olaraq, fırlanma quruluşu ayırd olunmayan rəqs zolaqlar müşahidə olunur və adətən quruluşu ayırd olunmayan və əksər hallarda dar olan bu zolaqlar kombinasiya səpilməsi xətləri adlandırılırlar. Bəzən infraqırmızı spektrlərdə rəqs zolaqlarının da rəqs xətləri kimi adlandırılmasına rast gəlinir.

Əgər  $\Delta E_e = 0$  və  $\Delta E_r = 0$  olarsa və yalnız fırlanma enerjisi dəyişərsə ( $\Delta E_f \neq 0$ ), onda uzaq infraqırmızı və mikrodalğa oblastlarında yerləşən sırf fırlanma spektrləri yaranır. Bu halda

$$hv = E' - E'' = E'_f - E''_f \quad (6.9)$$

olur.

Bu spektrlər  $\Delta E_f$  kəmiyyətinin müxtəlif qiymətlərinə uyğun gələn xətlərdən ibarətdir. Kombinasiya səpilməsinin də sırf fırlanma spektrlərini (Raman fırlanma spektrləri) müşahidə etmək olar. Lakin əksər hallarda uzaq infraqırmızı və xüsusilə də mikrodalğa oblastında udulma fırlanma spektrləri tədqiq olunur.

Beləliklə, molekulun enerjisinin elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinə ayrılmasına (bax: (6.1) və (6.5)) əsaslanaraq və bu enerjilərin tərtiblərini nəzərə alaraq (bax: (6.3) və (6.7)) daha uzunluqlarının və tezliklərin müxtəlif diapazonlarında molekulların spektrlərinin xarakterini prinsipə izah etmək mümkün olur.

Hər bir elektron keçidini müşayiət edən müxtəlif rəqs keçidlərinin (verilmiş  $\Delta E_e$  üçün müxtəlif  $\Delta E_r$ ) və hər bir rəqs keçidini müşayiət edən müxtəlif fırlanma keçidlərinin (verilmiş  $\Delta E_r$  üçün müxtəlif  $\Delta E_f$ ) sayı çox böyük ola bildiyindən, müşahidə olunan molekulyar spektrlərin quruluşu da xeyli mürəkkəb olur. Bu baxımdan molekulların, xüsusilə də çoxatomlu molekulların elektron spektrlərinin quruluşu daha mürəkkəbdir. Qeyd etmək lazımdır ki, xeyli miqdar atomlardan təşkil olunmuş çoxatomlu



molekullar üçün mümkün olan enerji səviyyələrinin və bu səviyyələr arasında mümkün olan keçidlərin sayı elə böyük olur ki, bunun nəticəsində elektron spektrlərinin özlərinin xarakteri də dəyişməz olur. Belə ki, nisbətən dar zolaqlardan təşkil olunmuş elektron spektrləri əvəzinə çox enli zolaqlardan təşkil olunmuş spektrlər alınır ki, bu enli zolaqların da nəinki fırlanma, həm də rəqs quruluşunu müşahidə etmək mümkün olmur və spektrlər kəsilməz (bütöv) olur.

Molekulyar spektrlərin elektron, rəqs və fırlanma spektrlərinə bölünməsi molekulun enerjisinin elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinə bölünməsinə və deməli, enerji səviyyələrinin bu paraqrafın əvvəlində verilmiş təsnifatına uyğun gəlir. Lakin təcrübə baxımından molekulyar spektrlərin bir tərəfdən udulma və şüalanma (buraxılma), digər tərəfdən isə kombinasiya səpilməsi spektrlərinə bölünməsi çox vacibdir. Yuxarıda göstəriləndi kimi, rəqs-fırlanma və fırlanma keçidlərini həm udulma və buraxılma, həm də kombinasiya səpilməsi zamanı müşahidə etmək olar (atom və molekulların elektron spektrlərini öyrənmək üçün kombinasiya səpilməsi metodu praktik olaraq tam yararsızdır). Bu zaman nəzərə alınmalıdır ki, udulma rəqs və fırlanma spektrləri infraqırmızı və mikrodalğalar oblastında, kombinasiya səpilməsinin rəqs və fırlanma spektrləri isə, bir qayda olaraq, görünən oblastda yerləşirlər.

Bir məsələyə də diqqəti cəlb edək ki, kombinasiya səpilməsinin rəqs və fırlanma spektrləri üçün seçmə qaydaları, udulma və buraxma rəqs və fırlanma spektrləri üçün olan seçmə qaydalarından fərqlənirlər.

### **§ 7. Molekulun elektron enerjisinin nüvələrarası məsafələrdən asılı olması**

Elektronların kütləsi nüvələrin kütləsindən çox kiçik olduğu üçün molekulda elektronlar nüvələrə nisbətən daha cəld, yəni böyük sürətlə hərəkət edirlər. Rəqs və fırlanma enerjilərinin elektron enerjisi ilə müqayisədə çox kiçik olması da məhz bununla əlaqədardır.

Nüvələrin hərəkətinin elektronların hərəkətinə nisbətən ləng olması sayəsində fizika baxımından anlaşıla bilən ilkin yaxınlaşma nüvələri sükunətdə hesab edərək onların fiksə olunmuş vəziyyətində elektronların hərəkətinin öyrənilməsidir. Buna uyğun olaraq hər bir zaman anında nüvələrin müəyyən yerləşməsində molekulun həmin zaman anındakı enerjisi, yəni nüvələrin fəzada yerləşməsinin ani konfigurasiyası üçün molekulun elektron enerjisi haqqında danışmaq və nüvələr arası məsafələrin dəyişməsi nəticəsində elektron enerjisinin bu molekulun təşkil edən atomların nüvələrinin nisbi koordinatlarından asılı olan bir funksiya olması haqqında təsəvvür yaranır. Bu zaman molekulun elektron enerjisi dedikdə cəld hərəkət edən elektronların kinetik, elektronlarla sükunətdə olan nüvələr arasında Kulon cazibə, elektronlar arasında Kulon itələmə və həm də nüvələr arasında Kulon itələmə qarşılıqlı təsirlərinin potensial enerjilərinin cəmi başa düşülür. Molekulun elektron enerjisində nüvələrin kinetik enerjisi daxil deyildir. «Elektron enerjisi» adının özü göstərir ki, burada nüvələrin deyil, yalnız elektronların hərəkəti nəzərə alınır.

Molekulun elektron enerjisini onu təşkil edən nüvələrin bir-birindən asılı olmayan  $k$  sayda  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k$  koordinatlarının funksiyası kimi

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k) = \varepsilon_e(\rho) \quad (7.1)$$

şəklində yazmaq olar. Burada molekulun elektron enerjisi üçün əvvəlki paragraflarda istifadə olunan  $E_e$  işarəsi əvəzinə  $\varepsilon_e$  işarəsi istifadə edilməsinin səvəbi ondan ibarətdir ki,  $E_e$  kəmiyyəti nüvələrin tam müəyyən bir fəza konfigurasiyası, yəni tarazlıq konfigurasiyası üçün  $\varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$  funksiyasının ala bildiyi minimum qiymətə bərabərdir.

(7.1) elektron enerjisinin nüvələrin koordinatlarından asılılığının ümumi xarakterini nəzərdən keçirək. Hər şeydən öncə onu qeyd edək ki, nüvələrin hər bir fiksə olunmuş vəziyyətlərinə uyğun fəza konfigurasiyası üçün molekulun elektron enerjisi bu molekulun fəzada bütöv bir tam kimi vəziyyətindən, yəni onun

müəyyən istiqamətdə fırlanmasından və yerdəyişməsindən (irəliləmə hərəkətindən) asılı deyildir.  $\varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$  yalnız nüvələrin nisbi koordinatlarından asılı olan funksiyadır, yəni (7.1)-də  $\rho$  nüvələrin bir-birindən asılı olmayan nisbi koordinatlarını işarə edir. Ən sadə hal olan ikiatomlu molekulda yalnız bir dənə belə nisbi koordinat, yəni nüvələrarası  $R$  məsafəsi vardır və ikiatomlu molekul üçün (7.1) aşağıdakı kimi yazılır:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \quad (7.2)$$

İkiatomlu molekullar üçün elektron enerjisinin nüvələrin nisbi kordinatlarından asılı funksiya kimi bir sıra xarakterik xassələri daha əyani şəkildə təzahür etdirdiyindən bu halı ətraflı nəzərdən keçirmək yaxşı olar.

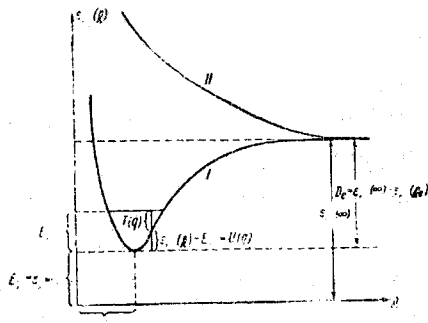
$R \rightarrow \infty$  olduqda ikiatomlu molekulun ionlara deyil, neytral atomlara parçalandığını qəbul etsək, bu iki atomun elektron enerjilərinin cəmi  $\varepsilon_e(\infty)$ -a bərabər olmalıdır:

$$\varepsilon_e(\infty) = \varepsilon_e^{(1)} + \varepsilon_e^{(2)}. \quad (7.3)$$

$R \rightarrow 0$  olduqda isə nüvələr arasında Kulon itələmə qarşılıqlı təsiri nəticəsində (bu qarşılıqlı təsirin enerjisi  $\frac{z_1 z_2 e^2}{r}$  kimi təyin olunur,  $z_1 e$  və  $z_2 e$ -nüvələrin yükləridir)  $\varepsilon_e(R \rightarrow 0) \rightarrow \infty$  olur.

Dayanıqlı ikiatomlu molekulun mövcud olması üçün nüvələrarası  $R$  məsafəsinin  $0 < R < \infty$  intervalında elə bir qiyməti olmalıdır ki, həmin qiymətdə  $\varepsilon_e(R)$  funksiyası minimuma malik olsun (şəkil 7.1, I əyrisi). Əgər belə minimum yoxdursa (şəkil 7.1, II əyrisi), bu, o deməkdir ki, atomlar bir-birinə yaxınlaşdıqda dayanıqlı molekul əmələ gəlməyəcəkdir. Birinci hal atomlar bir-birinə yaxınlaşarkən onlar arasında cazibənin, ikinci hal isə itələmənin olmasına uyğundur. İkiatomlu molekulun  $E_e$  elektron enerjisinin minimum qiymətinə uyğun olan  $R_e$  məsafəsi (şəkil 7.1, I əyrisi) nüvələrarası tarazlıq məsafəsi adlanır.  $E_e(\infty)$  və  $E_e(R_e)$  enerjilərinin fərqinə bərabər olan

$$D_e = E_e(\infty) - E_e(R_e) \quad (7.4)$$



Şəkil 7.1. Potensial enerji ayrılması

kəmiyyəti isə molekulun dissosiasiya enerjisi, yəni ikiatomlu molekulda atomlar arasındakı rəbitəni qırmaq üçün sərf olunan enerji adlanır.  $R_e$  və  $D_e$  işarələmələrindəki  $e$  indeksi həmin kəmiyyətlərin molekulun tarazlıq konfigurasiyasına aid olduğunu bildirmək üçündür.

Burada bir məsələyə diqqət yetirmək lazımdır ki, real molekulur üçün dissosiasiya enerjisinin (7.4) kimi təyin olunması heç də dəqiq deyildir. Belə ki, molekulun sıfırıncı rəqs enerjisini nəzərə almaq və dissosiasiya enerjisini  $E_e(R_e)$ -dən deyil, ondan bir qədər yuxarıda yerləşən sıfırıncı rəqs səviyyəsindən etibarən hesablamaq lazımdır.

Nüvələrarası  $R$  məsafəsindən asılı olan və  $R$ -in hər bir qiymətində müəyyən qiymətə malik olan  $E_e(R)$  enerjisi nüvələrin hərəkəti üçün potensial enerji rolunu oynayır. Göstərmək olar ki, nüvələrarası  $R$  məsafəsinin  $R_e$  tarazlıq qiymətindən kiçik meyllərində nüvələrin hərəkəti harmonik rəqs hesab oluna bilər.

Doğurdan da,  $E_e(R)$  funksiyasını onun minimum nöqtəsi ətrafında

$$q = R - R_e \quad (7.5)$$

kiçik kəmiyyətinin, yəni nüvələrarası  $R$  məsafəsinin  $R_e$  tarazlıq qiymətindən meylinin üstlərinə görə sıraya ayırmaq olar:

$$\begin{aligned} \varepsilon_e(R) = & \varepsilon_e(R_e) + \left( \frac{d\varepsilon_e}{dR} \right)_{R=R_e} \cdot (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2\varepsilon_e}{dR^2} \right)_{R=R_e} \cdot (R - R_e)^2 + \\ & + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3\varepsilon_e}{dR^3} \right)_{R=R_e} \cdot (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{d^4\varepsilon_e}{dR^4} \right)_{R=R_e} \cdot (R - R_e)^4 + \dots \end{aligned} \quad (7.6)$$

$R = R_e$  olduqda tarazlıq, yəni  $E_e(R)$  funksiyasının minimumluğu şərtinə əsasən birinci tərtib törəmə sıfıra bərabər olur:

$$\left( \frac{d\varepsilon_e}{dR} \right)_{R=R_e} = 0. \quad (7.7)$$

$q = R - R_e$  meylinin mütləq qiymətə kiçik olan qiymətləri üçün (7.6) ayrılışında kubik həddən başlayaraq bütün digər hədləri çox kiçik hesab edərək nəzərə almamaq olar. Onda (7.6)

$$\varepsilon_e(R) = \varepsilon_e(R_e) + \frac{1}{2} k q^2 \quad (7.8)$$

şəklinə düşür. Burada

$$k = \left. \frac{d^2\varepsilon_e(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} \quad (7.9)$$

işarə olunmuşdur.

Beləliklə, minimum nöqtəsi yaxınlığında elektron enerjisi (7.5) kimi təyin olunan  $q$  kəmiyyətinin kvadratik funksiyası olur.

(7.8)-ə əsasən

$$\varepsilon_e(K) - \varepsilon_e(R_e) = \frac{1}{2} k q^2 \quad (7.10)$$

yazmaq olar ki, bu da nüvələrin hərəkəti üçün  $U(q)$  potensial enerji rolunu oynayır:

$$U(q) = \frac{1}{2} k q^2 \quad (7.11)$$

Nüvələrin onlar arasındakı məsafənin dəyişməsi ilə əlaqədar olan nisbi hərəkətinin kinetik enerjisi isə

$$T(q) = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 = \frac{1}{2} M \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 \quad (7.12)$$

kimi təyin olunur. Burada

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7.13)$$

ikiatomlu molekulda nüvələrin gətirilmiş kütləsi,  $m_1$  və  $m_2$  isə nüvələrin kütlələridir.

Nüvələrin hərəkətinin tam kinetik enerjisi isə

$$T = \frac{1}{2} M_1 \dot{\vec{R}}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\vec{R}}_2^2 \quad (7.14)$$

kimi təyin olunur. Burada  $\vec{R}_1$  və  $\vec{R}_2$  nüvələrin radius vektorlarıdır və zamana görə törəmə nöqtə ilə işarə edilmişdir.

Molekulun kütlə mərkəzinin radius-vektoru

$$\vec{R}_c = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (7.15)$$

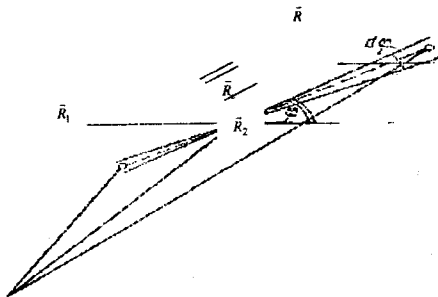
və nüvələrin nisbi radius-vektoru

$$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \quad (7.16)$$

kimi kəmiyyətlər daxil etsək (şəkil 7.2), (7.14) əvəzinə

$$T = \frac{1}{2} (M_1 + M_2) \dot{\vec{R}}_c^2 + \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}^2 \quad (7.17)$$

ifadəsini alarıq. Burada birinci hədd iki nüvədən ibarət olan sistemin kütlə mərkəzinin hərəkətinin kinetik enerjisi, ikinci hədd isə kütləsi gətirilmiş kütləyə ( $M$ ) bərabər olan hissəciyin molekulun kütlə mərkəzinə nisbətən hərəkətinin kinetik enerjisidir.



7.1 şəklinə əsasən

$$\vec{R} = \vec{i} R_x + \vec{j} R_y = \vec{i} R \cos \varphi + \vec{j} R \sin \varphi \quad (7.18)$$

yazaraq

$$\dot{\vec{R}}^2 = \dot{R}^2 + R^2 \dot{\varphi}^2 \quad (7.19)$$

alarıq. Burada  $R = |\vec{R}|$ ,  $R_x$  və  $R_y$  -  $\vec{R}$  vektorunu proyeksiyaları,  $\vec{i}$  və  $\vec{j}$  - Dekart koordinat sistemində ort-vektorlardır.

(7.19)-də  $\dot{R} = \dot{q}$ -nüvələrin onları birləşdirən düz xətt boyunca hərəkətinin sürəti,  $\dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt}$  isə ikiatomlu molekulun oxunun dönmə bucaq sürətidir.

(7.19)-u nəzərə alsaq məlum olur ki, (7.17)-dəki ikinci hədd

$$\frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 + \frac{1}{2} M R^2 \dot{\varphi}^2 \quad (7.20)$$

kimi yazıla bilər, yəni həmin hədd rəqslərin (7.12) kinetik enerjisi ilə fırlanmanın  $E_f = \frac{1}{2} M R^2 \dot{\varphi}^2$  kinetik enerjisinin cəminə bərabərdir.

(7.11) və (7.12) ifadələri tezliyi

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (7.21)$$

olan harmonik rəqsin potensial və kinetik enerjisini müəyyən edən məlum düsturlardır. Bu harmonik rəqs zamanı (7.5) rəqs koordinatı

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t + \alpha) \quad (7.22)$$

qanunu ilə dəyişir. Burada  $q_0$ - kiçik rəqslərin amplitudu,  $\alpha$ - başlanğıc fazadır.

Qeyd edək ki, ikiatomlu molekulun

$$U(q) = U(R - R_e) = \varepsilon_e(R) - \varepsilon_e(R_e) \quad (7.23)$$

kimi təyin olunan elektron enerjisinin nüvələrarası  $R$  məsafəsindən asılılıq qrafikini potensial enerji əyrisi adlandırmaq qəbul olunmuşdur.

Lakin yadda saxlamaq lazımdır ki,  $\varepsilon_e(R)$  kəmiyyətinə yalnız nüvələrin hərəkəti üçün potensial enerji kimi baxmaq olar. Yuxarıda göstərdiyimiz kimi, əslində  $\varepsilon_e(R)$  nüvələr sükunətdə olarkən molekulun tam elektron enerjisidir və o, elektronların həm kinetik, həm də potensial enerjisinin və nüvələr arasında Kulon itələmə qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisinin cəminə bərabərdir.

$\varepsilon_e(R)$  kəmiyyətinə potensial enerji kimi baxaraq ikiatomlu molekulu təşkil edən atomlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi üçün

$$F(R) = -\frac{d\varepsilon_e(R)}{dR} = -\frac{dU(q)}{dq} \quad (7.24)$$

ifadəsini yazmaq olar.

7.1 şəklində  $R > R_e$  olduqda I əyrisinə cazibə qüvvəsi ( $F(R) < 0$ ),  $R < R_e$  olduqada isə itələmə qüvvəsi ( $F(R) > 0$ ) uyğun gəlir. Atomlar öz aralarındakı məsafənin böyük qiymətlərində bir-birini cəzb edirlər və onlar bir-birinə yaxınlaşdıqda molekul əmələ gətirə bilərlər. Buna uyğun olan əyrini (baxılan halda I əyrisini) cazibə əyrisi adlandırmaq qəbul olunmuşdur. (7.11) və (7.24)-ə əsasən  $U(q)$  əyrisinin minimumunun yaxınlığında

$$F(R) = F(R_e + q) = -kq \quad (7.25)$$

olmalıdır. Başqa sözlə, qüvvə tarazlıq vəziyyətindən  $q = R - R_e$  meyli ilə düz mütənəsb olub, tarazlıq vəziyyətinə doğru yönəlməlidir, yəni kvazielastiklik qüvvəsidir.

7.1 şəklində II əyrisinə  $R$ -in istənilən qiymətində itələmə qüvvəsi uyğun gəlir:  $\left(\frac{d\varepsilon_e(R)}{dR}\right) < 0$ ,  $F(R) > 0$ . Bu zaman atomlar bir-birinə yaxınlaşdıqca daha böyük qüvvə ilə bir-birindən itələnilirlər və molekul yarana bilmir. Buna uyğun olan əyri (baxılan halda II əyrisi) itələmə əyrisi adlanır.

İkiatomlu molekullar üçün yuxarıda şərh olunanlara əsasən (6.1) ifadəsində elektron və rəqs enerjilərinin bir-birindən ayrılmasının fiziki mənasını başa düşmək olar. Tarazlıq halında  $R = R_e$  və  $q = 0$  olduğundan rəqslər yoxdur və molekulun enerjisi yalnız elektron enerjisindən ibarətdir

$$E_e = \varepsilon_e(R_e), \quad (7.26)$$

yəni elektron enerji səviyyəsi alınır. Bu enerjiyə nüvələrin molekulun oxu boyunca hərəkətinin (7.12) kinetik enerjisi ilə (7.23) «potensial» enerjisinin cəminə bərabər olan tam rəqs enerjisinin kvantlanması zamanı alınan və  $E_e$ -dən yuxarıda yerləşən müəyyən rəqs səviyyəsinə uyğun gələn  $E_r$  enerjisi əlavə olunur (şəkil 7.1).



Beləliklə, nüvələrarası məsafənin verilmiş  $R$  qiymətində  $E_r$  tam rəqs enerjisi  $U(q) = \varepsilon_e(R) - \varepsilon_e(R_e) = \varepsilon_e(R) - E_e$  potensial enerjisi ilə  $T(q) = E_r - U(q)$  kinetik enerjisinin cəminə bərabər olur.

Qeyd edək ki, belə bölgü yalnız klassik fizika çərçivəsi daxilində mümkündür. Rəqs enerjisinin kvantlanması gətirib çıxaran kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə isə rəqs enerjisinin operatoru kinetik enerji operatoru və potensial enerji operatoru kimi iki operatorun cəminə bərabər olsa da, kinetik və potensial enerjinin hər biri ayrılıqda deyil, yalnız onların cəminə bərabər olan  $E_r$  tam rəqs enerjisi müəyyən qiymətə malik olur.

Çoxatomlu molekulun tam elektron enerjisi nüvələrin bir neçə və ya çoxlu sayda nisbi koordinatlarından asılı olur. Belə ümumi halda dayanıqlı molekulun yaranması nüvələrin bir-birindən asılı olmayan  $k$  sayda bütün nisbi koordinatlarının müəyyən sonlu qiymətlərində  $\varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$  elektron enerjisinin yalnız minimum olması şərti ödəndikdə, yəni molekulu təşkil edən atomların nüvələrinin müəyyən dayanıqlı

$$\rho_1 = \rho_{1e}, \rho_2 = \rho_{2e}, \dots, \rho_k = \rho_{ke} \quad (7.27)$$

fəza konfigurasiyası mövcud olduqda mümkündür. Bu zaman elektron enerjisinin

$$\varepsilon_e(\rho_{1e}, \rho_{2e}, \dots, \rho_{ke}) = E_e \quad (7.28)$$

qiyməti, ikiatomlu molekularda  $\varepsilon_e(R_e)$  qiyməti kimi, elektron enerji səviyyəsini təyin edir. Onda  $\varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_e) - E_e$  funksiyası çoxatomlu molekulda nüvələrin rəqsi hərəkəti üçün potensial enerji rolunu oynamış olur və molekulun rəqs enerjisi bu «potensial» enerji ilə nüvələrin nisbi hərəkətinin kinetik enerjisinin cəminə bərabər olur. Nüvələrin (7.27) tarazlıq vəziyyətləri ətrafında ikiatomlu molekuldakına nisbətən daha mürəkkəb olan kiçik rəqsləri baş verəcəkdir. Bunlar sərbəstlik dərəcəsi 1-ə deyil,  $k$ -ya bərabər olan sistemin kiçik rəqsləridirlər.

Həndəsi baxımdan  $\varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_e)$  funksiyası  $k+1$  ölçülü fəzada  $k$  ölçülü səthi ifadə edir ki, dayanıqlı molekul üçün bu səth (7.27) ilə

təyin olunan minimuma malik olmalıdır. Belə səthlər potensial enerji səthləri adlanırlar. Sərbəstlik dərəcəsi 2-yə bərabər olan sistemlər üçün potensial enerji səthləri adi üçölçülü fəzada səthlər ( $k=2, k+1=3$ ) olduğundan istifadə etmək üçün əyanilik baxımından onlar daha əlverişli olur.

İkiatomlu molekularda olduğu kimi, ümumi halda çoxatomlu molekulun da tam elektron enerjisini nisbi koordinatların dəyişməsinin üstlərinə görə sıraya ayırmaq olar:

$$\begin{aligned} \varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k) = & \varepsilon_e(\rho_{1e}, \rho_{2e}, \dots, \rho_{ke}) + \sum_i^k \left( \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial \rho_i} \right)_{\rho_i = \rho_{ie}} \cdot (\rho_i - \rho_{ie}) + \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{ij}^k \left( \frac{\partial^2 \varepsilon_e}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_{\substack{\rho_i = \rho_{ie} \\ \rho_j = \rho_{je}}} \cdot (\rho_i - \rho_{ie}) (\rho_j - \rho_{je}) + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{ij\ell}^k \left( \frac{\partial^3 \varepsilon_e}{\partial \rho_i \partial \rho_j \partial \rho_\ell} \right)_{\substack{\rho_i = \rho_{ie} \\ \rho_j = \rho_{je} \\ \rho_\ell = \rho_{\ell e}}} \cdot (\rho_i - \rho_{ie}) (\rho_j - \rho_{je}) (\rho_\ell - \rho_{\ell e}) + \dots \end{aligned} \quad (7.29)$$

Dayanıqlı tarazlıq halı üçün bütün birinci tərtib törəmələr sıfıra bərabər olmalıdır ( $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k$  nisbi kordinatlar bir-birindən asılı deyillər):

$$\left( \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial \rho_i} \right)_{\rho_i = \rho_{ie}} = 0. \quad (7.30)$$

Onda, (7.5)-ə uyğun olaraq,

$$q_1 = \rho_1 - \rho_{1e}, \quad q_2 = \rho_2 - \rho_{2e}, \dots, \quad q_k = \rho_k - \rho_{ke} \quad (7.31)$$

kimi koordinatlar daxil etsək, (7.29) əvəzinə

$$\begin{aligned} U(q_1, q_2, \dots, q_k) = & \varepsilon_e(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k) - \varepsilon_e(\rho_{1e}, \rho_{2e}, \dots, \rho_{ke}) = \\ = & \frac{1}{2} \sum_{ij}^k \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{\substack{q_i = 0 \\ q_j = 0}} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ij\ell}^k \left( \frac{\partial^3 U}{\partial q_i \partial q_j \partial q_\ell} \right)_{\substack{q_i = 0 \\ q_j = 0 \\ q_\ell = 0}} q_i q_j q_\ell + \dots \end{aligned} \quad (7.32)$$

yaza bilərik.

(7.32)-də kubik hədd də daxil olmaqla daha yüksək tərtibli hədləri çox kiçik hesab edərək nəzərə almasaq harmonik rəqs yaxınlaşmasını almış oluruq:

$$U_r = U(q_1, q_1, \dots, q_k) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^k \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i=0, q_j=0} \cdot q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{ij}^k U_{ij} q_i q_j \quad (7.33)$$

Burada

$$U_{ij} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i=0, q_j=0} \quad (7.34)$$

Potensial enerjisinin  $U$  simmetrik matrisinin elementləri olan qüvvə sabitləridir.

(7.34) ifadəsinin (7.11)-dən fərqi ondan ibarətdir ki, (7.34)-ə (7.11)-dəki  $\frac{1}{2} k q^2$  həddinə oxşar olan  $\frac{1}{2} U_{ii} q_i^2$  kimi diaqonal hədləri ilə yanaşı həm də  $U_{ij} q_i q_j$  kimi «qarışıq» hədlər də daxil olur.

Qeyd edək ki, (7.34) ifadəsi ümumi olub həm bütün  $q_i$  koordinatlarının bir-birindən xətti asılı olmadığı, həm də onlar içərisində bir-birindən xətti asılı olan koordinatların olduğu halda doğrudur.

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, molekullarda hərəkət növləri haqqında məsələnin həlli üçün nüvələri sükunətdə hesab edərək yalnız elektronların hərəkətinin öyrənilməsi və bu zaman əksinə, nüvələrin hərəkətinin elektronların hərəkətinə təsirinin nəzərə alınmaması kimi yanaşma kvazistatik metod adlandırıla bilər. Belə yanaşma zamanı nüvələrarası məsafələrin elektronların hərəkətinə nisbətən xeyli ləng, yəni adiabatik dəyişməsinə qəbul edirlər.

Aydındır ki, yuxarıda qeyd olunan məsələyə kvazistatik, yəni adiabatik yanaşma təqribidir. Əslində isə nüvələrin hərəkəti də öz növbəsində elektronların hərəkətinə müəyyən dərəcədə təsir göstərir. Bu təsir, molekulun tam elektron enerjisinin ifadəsinə müəyyən uyğun hədlər daxil etməklə, elektron hərəkətinin rəqsi hərəkətlə qarşılıqlı təsiri kimi nəzərə alına bilər (bax:6.2.)). Lakin elektron hərəkətinin rəqsi hərəkətlə adiabatik olmayan qarşılıqlı təsiri çox da böyük olmayıb, elektron hərəkətinə az təsir edir ki, bu da kvazistatik (adiabatik) yanaşmanın qanuni olduğunu göstərir.

### § 8. Molekul üçün Şredinger tənliyində elektron, rəqs və fırlanma koordinatlarının bir-birindən ayrılması

Molekulun tam enerjisini kvant mexanikasına əsasən tapmaq üçün bu molekula daxil olan həm elektronların, həm də atom nüvələrinin koordinatlarından asılı olan  $\hat{H}$  Hamilton operatorunun  $E$  məxsusi qiymətlərini tapmaq, yəni

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (8.1)$$

Şredinger tənliyini həll etmək lazımdır. Bu tənliyi isə molekulda hərəkətlərin, əvvəlki paraqraflarda göstəriləyi kimi, elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinə ayrılmasına uyğun olan əyani təsəvvürlərə əsaslanan təqribi üsullarla həll etmək olar.

$n$  sayda elektrondan və hər birinin yükü  $+Z_\alpha e (\alpha=1,2,\dots,N)$  olan  $N$  sayda atom nüvəsindən ibarət olan molekul üçün tərpənməz  $\eta\lambda\mu$  koordinat sistemində  $\hat{H}$  Hamilton operatoru

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V} \quad (8.2)$$

kimi yazıla bilər. Burada ümumilik naminə  $n \neq \sum_\alpha z_\alpha$  hesab olunur, yəni ionlaşmış molekullar halı da nəzərə alınır. (8.2)-də

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=0}^n \nabla_i^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=0}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \lambda_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} \right) \quad (8.3)$$

elektronların,

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^N \hat{T}_\alpha = -\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 = -\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \right) \quad (8.4)$$

isə nüvələrin kinetik enerji operatorudur. Burada  $m$ - elektronun kütləsi,  $\eta, \lambda, \mu_i$  -  $i$ -ci elektronun koordinatları,  $M_\alpha$  -  $\alpha$  nüvəsinin kütləsi,  $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$  isə  $\alpha$ - nüvəsinin koordinatlarıdır.

Bundan başqa (8.2)-də

$$\hat{V} = -\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\rho_{\alpha\beta}} + \hat{W} \quad (8.5)$$

elektronların və nüvələrin qarşılıqlı təsirlərinə uyğun olan operatorudur. Burada  $i < j$  və  $\alpha < \beta$  şərtləri göstərir ki, hər bir cüt

elektron və hər bir cüt nüvə arasında Kulon qarşılıqlı təsiri yalnız bir dəfə nəzərə alınmalı, hər bir elektronun və hər bir nüvənin öz-özü ilə Kulon qarşılıqlı təsiri isə nəzərə alınmamalıdır.

(8.5) ifadəsində birinci hədd elektronların nüvələr tərəfindən Kulon cazibəsinin potensial enerjisidir və elektronların nüvələrdən olan  $r_{\alpha i}$  məsafələrindən asılıdır; ikinci hədd elektronlar arasında Kulon itələmə qarşılıqlı təsirinə potensial enerjisi olub, elektronlar arasındakı  $r_{ij}$  məsafələrindən asılıdır; ikinci hədd isə nüvələr arasında Kulon itələmə enerjisidir və nüvələrarası  $\rho_{\alpha\beta}$  məsafələrindən asılıdır. Molekulda elektronlar və nüvələr arasında əsas elektrostatik qarşılıqlı təsirləri nəzərə alan bu hədlərdən başqa (8.5) ifadəsinə həm də  $\hat{W}$  operatoru ilə nəzərə alınan digər kiçik maqnit və elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin də potensial enerjiləri daxildir. Belə qarşılıqlı təsirlər içərisində elektronun spini ilə əlaqədar olan maqnit qarşılıqlı təsirləri, ilk növbədə isə ayrı-ayrı elektronlar üçün  $\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i$  skalyar hasilini ilə düz mütənəsb olan spin-orbital qarşılıqlı təsiri daha mühüm rol oynayır.  $\hat{W}$  ifadəsinə həm də nüvələrin elektrik və maqnit momentlərinin molekulun elektron təbəqələri ilə çox kiçik qarşılıqlı təsirləri və fırlanma maqnit momentləri ilə əlaqədar olan çox kiçik maqnit qarşılıqlı təsirləri göstərən hədlər də daxildir. Bütün bu hədlər (8.5)-də aşkar şəkildə yazılmamışdır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda adları çəkilən qarşılıqlı təsirlər molekulların enerji səviyyələrinin incə və ifrat incə quruluşu malik olmasına səbəb olur və onların hər biri kvantmexaniki həyəcanlamalar nəzəriyyəsinin metodları ilə nəzərə alın bilər. Qeyd edək ki, elektron səviyyələri tədqiq olunan zaman spin-orbital qarşılıqlı təsir, buna uyğun enerjinin nisbi qiymətindən asılı olaraq, ya dərhal, ya da ki, fırlanma səviyyələri öyrənilərkən nəzərə alınır. Məsələn, ikiatomlu molekullar üçün bu, Hundun təklif etdiyi  $a$  və  $b$  hallarına uyğun gəlir:  $a$  halında spin-orbital qarşılıqlı təsiri kifayət qədər böyük olur, spin ikiatomlu molekulun oxuna nəzərən bucaq altında yönəlir və bu halda həmin qarşılıqlı təsiri fırlanma hərəkətindən əvvəl nəzərə almaq lazımdır.  $b$  halında spin-orbital qarşılıqlı təsiri kiçik olur,

spinin molekulun oxu ilə əlaqəsi nəzərə alınmır (spin ixtiyari yönəlidir) və bu halda əvvəlcə fırlanma, sonra isə həmin qarşılıqlı təsir nəzərə alınır.

Molekul üçün (8.2)  $\hat{H}$  operatoru nüvələrin  $3N$ , elektronların isə  $3n$  sayda koordinatlarından asılıdır. Klassik mexanikada olduğu kimi, kvant mexanikasında da molekulun kütlə mərkəzinin hərəkətini nisbi hərəkətdən dəqiq ayırmaq mümkündür. Bu zaman  $\hat{V}$  qarşılıqlı təsir operatoru dəyişmir, lakin kinetik enerji operatoru  $\hat{T} = \hat{T}'_e + \hat{T}'_n$  kütlə mərkəzinin  $\hat{T}'_{k.m.}$  kinetik enerji operatoruna və kütlə mərkəzinə nəzərən hərəkətin  $\hat{T}'$  kinetik enerji operatoruna parçalanır və özü də  $\hat{T}'$  əvvəlki kimi yenə də elektronların  $\hat{T}'_e$  kinetik enerji operatoru ilə nüvələrin  $\hat{T}'_n$  kinetik enerji operatorunun  $\hat{T}' = \hat{T}'_e + \hat{T}'_n$  cəminə bərabər olur. Beləliklə, molekulun kütlə mərkəzinə nəzərən hərəkəti üçün tam Hamilton operatoru

$$\hat{H} = \hat{T}'_e + \hat{T}'_n + \hat{V} \quad (8.6)$$

kimi təyin olunur. Burada  $\hat{T}'_e$  və  $\hat{T}'_n$  operatorları  $\eta_i \lambda_i \mu_i$  və  $x_\alpha y_\alpha z_\alpha$  koordinatlarını  $\eta'_i \lambda'_i \mu'_i$  və  $x'_\alpha y'_\alpha z'_\alpha$  ilə əvəz etməklə, uyğun olaraq, yenə də (8.3) və (8.4) kimi təyin olunur. Lakin nüvələrin bir-birindən xətti asılı olmayan koordinatlarının sayı 3-dənə azalır. Belə ki, kütlə mərkəzinin vəziyyəti praktik olaraq elektronların deyil, daha ağır olan nüvələrin ( $M_\alpha \gg m_e$ ) vəziyyətləri ilə təyin olunduğundan  $3N$  sayda  $x'_\alpha y'_\alpha z'_\alpha$  koordinatları bir-biri ilə aşağıdakı kimi 3-dənə əlavə şərtlə əlaqədar olurlar:

$$\sum_{\alpha=1}^N M_\alpha x'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha y'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha z'_\alpha = 0. \quad (8.7)$$

Bu, o deməkdir ki,  $3N$  sayda  $x'_\alpha y'_\alpha z'_\alpha$  koordinatlarının əvəzinə bir-birindən xətti asılı olmayan  $3N-3$  sayda koordinatlar daxil etmək olar ki,  $\hat{T}'_n$  və  $\hat{V}$  operatorları da məhz onlardan asılı olacaqdır. Xüsusi halda, ikiatomlu molekul üçün ( $\alpha=1,2$ ) bu koordinatlar  $x' = x'_2 - x'_1$ ,  $y' = y'_2 - y'_1$ ,  $z' = z'_2 - z'_1$  kimi olur və

$$T'_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla'^2 = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta' \quad (8.8)$$

alınır. Burada  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  - ikiatomlu molekulun götürülmüş kütləsidir. Doğrudan da

$$\frac{\partial}{\partial x'_1} = \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial x'_1} = \frac{\partial}{\partial x'}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x'^2_1} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \frac{\partial x'}{\partial x'_1} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2}$$

və bunun kimi də

$$\frac{\partial^2}{\partial y'^2_1} = \frac{\partial^2}{\partial y'^2}, \quad \frac{\partial^2}{\partial z'^2_1} = \frac{\partial^2}{\partial z'^2};$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2_2} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2}, \quad \frac{\partial^2}{\partial y'^2_2} = \frac{\partial^2}{\partial y'^2}, \quad \frac{\partial^2}{\partial z'^2_2} = \frac{\partial^2}{\partial z'^2}$$

olduğunu (8.4)-ə əsasən yazılmış

$$T'_n = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{M_1} \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2_1} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2_1} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2_1} \right) + \frac{1}{M_2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2_2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2_2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2_2} \right) \right]$$

ifadəsində yazaraq (8.8)-i almaq olar.

Qeyd edək ki, əgər nüvələrin kütlələrinə nisbətən elektronların kütləsini çox kiçik hesab etməsək, yəni elektronların da kütləsini nəzərə alsaq, onda  $\hat{T}'_e$  operatorunun ifadəsində elektronun  $m_e$  kütləsi ondan bir qədər fərqli olan  $m'_e$  götürülmüş kütləsi ilə əvəz olunmalıdır ki, bu da əlavə kiçik hədlərin meydana çıxmasına səbəb olur. Bu isə molekulun enerji səviyyələrinə atomlarda olan tərtibli izotopik effektin yaranmasına gətirir.

(8.6) ifadəsində nüvələrin kinetik enerji operatorunda həm rəqslərin kinetik enerjisi, həm də fırlanmanın kinetik enerjisi nəzərə alınır;  $\hat{T}'_e$  və  $\hat{V}$  operatorlarının cəmi elektron enerjisinə uyğun operator olsa da, o, bu enerjini tam şəkildə nəzərə almır. Belə ki, elektron hərəkəti tamamilə molekul ilə bağlı olan koordinat sistemində deyil, fəzada oxlarının istiqamətləri dəyişməz qalan koordinat sistemində aid edilmişdir.

(8.6) operatorunu elə çevirmək lazımdır ki, rəqsi hərəkət fırlanma hərəkətindən ayrılacaq və elektron hərəkəti molekul ilə bağlı

olan koordinat sisteminə aid olsun. Bu məqsədlə başlanğıcı molekulun kütlə mərkəzində yerləşən və fəzada oxlarının istiqamətləri dəyişməz olan  $\eta\lambda\mu$  koordinat sistemindən (buna tərpənməz kordinat sistemi də deyilir) başlanğıcı yənə də molekulun kütlə mərkəzində yerləşən, lakin oxlarının istiqamətləri dəyişə bilən  $\alpha\gamma z$  koordinat sisteminə (buna təpənən koordinat sistemi deyilir) keçmək lazımdır. Klassik mexanika baxımından bu o deməkdir ki, tərpənən koordinat oxlarının yönəlməsini təyin edən bucaqlar zaman keçdikcə dəyişirlər. Kvant mexanikası baxımından isə bu o deməkdir ki, mexaniki kəmiyyətlərə uyğun olan operatorların ifadəsinə bucaq dəyişənlərinə görə törəmələr daxil olacaqdır.

Məsələn, xüsusi halda tərpənməz ox ətrafında  $\varphi$  bucağı qədər dönmə zamanı klassik mexanikaya görə  $\dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt}$  bucaq sürəti və buna uyğun olan  $p_\varphi$  ümumiləşmiş impuls ( $p_\varphi$ - impuls momentinin fırlanma oxu üzrə proyeksiyasına bərabərdir) sıfırdan fərqli olur; kvant mexanikasında isə bu  $p_\varphi$  ümumiləşmiş impulsu  $\varphi$  fırlanma bucağına görə törəmə daxil olan  $\hat{p}_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$  operatoru ilə xarakterizə olunur ( $\hat{p}_\varphi$  operatoru impuls momentinin üstün istiqamət izrə  $M_z$  proyeksiyasına uyğun olan operatora bərabərdir:  $\hat{p}_\varphi = \hat{M}_z$ ).

Tərpənən koordinat sisteminə keçdikdə qeyri-xətti molekul üçün 3, xətti molekul üçün isə 2 dənə bucaq koordinatları bu təpənən koordinat sisteminin fəzada vəziyyətini, yerdə qalan  $(3N-3)-3=3N-6$  və ya  $(3N-3)-2=3N-5$  sayda koordinatlar isə nüvələrin fəzada nisbi yerləşməsini təyin edəcəkdir. Bu koordinatlar, uyğun olaraq, molekulun fırlanma hərəkətini və rəqsi hərəkətini xarakterizə edəcəklər və nüvələrin  $\hat{T}_n$  kinetik enerji operatoru fırlanma hərəkətinin bucaq koordinatlarına görə törəmələr daxil olan  $\hat{T}_f$  kinetik enerji operatoruna və rəqsi hərəkətin nüvələrin nisbi yerləşməsini təyin edən koordinatlara görə törəmələr daxil olan  $\hat{T}_r$  kinetik enerji operatoruna ayrılır.

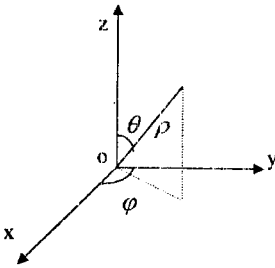


İkiatomlu molekullar üçün  $\hat{T}_n$  operatorunu  $\hat{T}_r$  və  $\hat{T}_l$  kimi iki hissəyə dəqiq ayırmaq mümkün olur. Doğrudan da, (8.8) ifadəsində  $x', y', z'$  koordinatlarını sferik koordinatlar vasitəsilə

$$\begin{aligned}x' &= \rho \sin \theta \cos \varphi \\y' &= \rho \sin \theta \sin \varphi \\z' &= \rho \cos \theta\end{aligned}\quad (8.9)$$

kimi ifadə etsək (şəkil 8.1),  $\hat{T}'_n$  operatoru aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\begin{aligned}\hat{T}'_n &= \hat{T}'_r + \hat{T}'_l = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \\&-\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]\end{aligned}\quad (8.10)$$



Burada  $\rho$ -nüvələr arasındakı məsafədir.

Beləliklə, ikiatomlu molekul üçün iki dənə fırlanma bucaq koordinatları  $(\theta, \varphi)$  və bir dənə nisbi koordinat  $(\rho)$ -rəqslər zamanı dəyişən nüvələrarası məsafə alınır. Bildiyimiz kimi, rəqs koordinatı  $q = \rho - \rho_e$  kimi təyin

Şəkil 8.1. Sferik koordinatlar olunur (bax: (7.5)). (8.10)-da

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (8.11)$$

nüvələrin impuls momentinin kvadratı operatoru,

$$I = M\rho^2 \quad (8.12)$$

isə molekulun kütlə məkrəzindən keçən və onun oxuna perpendikulyar olan düz xəttə nəzərən nüvələrin ətalət momentidir.

Deməli, molekulun fırlanma hərəkətinin kinetik enerji operatoru (5.8) klassik ifadəsinə uyğun olaraq

$$\hat{T}_f = \frac{\hat{M}^2}{2M\rho^2} = \frac{\hat{M}^2}{2I} \quad (8.13)$$

kimi təyin olunur. Qeyd etmək vacibdir ki, molekulun ətalət momentinin nüvələrarası məsafələrin funksiyası olması fırlanma enerjisinin rəqsi hərəkətdən asılı olmasına gətirir, çünki rəqslər zamanı molekulun ətalət momenti dəyişir. Ətalət momenti yalnız sabit hesab edilə bildikdə  $\hat{T}_f$  operatoru nisbi  $\rho$  koordinatından deyil, təkcə fırlanma koordinatlarından asılı olacaqdır. Məsələn, rəqslərin amplitudu çox kiçik olduqda ( $q \ll \rho_e$ )  $\rho = \rho_e$  və  $I = M\rho_e^2$  götürmək olar.

Çoxatomlu molekullar üçün  $\hat{T}_n''$  operatorunun iki dənə  $\hat{T}_r$  və  $\hat{T}_f$  operatorlarına ayrılması, tərpənən kordinat sisteminə keçdikdə rəqslər ilə fırlanmanın bir-biri ilə əlaqəsinə uyğun olan hədləri nəzərə almamaq şərti ilə, yalnız təqribi olaraq mümkündür. Müəyyən edilmişdir ki, bu cür təqribi ayrılma nəticəsində

$$\hat{T}_n'' = \hat{T}_r + \hat{T}_f \quad (8.14)$$

operatoru alınır. Burada rəqslərin  $\hat{T}_r$  kinetik enerji operatoru nüvələrin nisbi yerləşməsinə təyin edən  $3N-6$  və ya  $3N-5$  sayda koordinatdan (iki atomlu molekul üçün bir dənə  $\rho$  koordinatı olur) asılıdır; fırlanmanın  $\hat{T}_f$  kinetik enerji operatoru isə impuls momentinin proyeksiyalarına uyğun olan və 3 və ya 2 dənə bucaq koordinatlarına görə törəmələr daxil olan  $\hat{M}_x, \hat{M}_y$  və  $\hat{M}_z$  operatorlarının kvadratik funksiyasıdır:

$$\hat{T}_f = \frac{1}{2} \sum_{pq} B_{pq}(\rho) \hat{M}_p \hat{M}_q \quad (8.15)$$

Burada  $p$  və  $q$  indeksləri  $x, y, z$  ola bilər,  $B_{pq}(\rho)$  əmsalları isə nüvələrin nisbi koordinatlarının funksiyasıdır. Əgər  $x, y, z$  molekuldakı nüvələrin müəyyən konfigurasiyası üçün baş ətalət oxlarıdırsa, onda bu konfigurasiya üçün (8.15) daha sadə şəkli düşər:

$$\hat{T}_f = \frac{1}{2}(B_x \hat{M}_x^2 + B_y \hat{M}_y^2 + B_z \hat{M}_z^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{M}_x^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_y^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_z^2}{I_z} \right). \quad (8.16)$$

Burada  $I_x, I_y, I_z$  kəmiyyətləri  $x, y, z$  oxlarına nəzərən baş ətalət momentləri,  $B_x = \frac{1}{I_x}$ ,  $B_y = \frac{1}{I_y}$ ,  $B_z = \frac{1}{I_z}$  kəmiyyətləri isə bu momentlərin tərs qiymətləridir.

(8.16) ifadəsini yazarkən belə bir incəliyə fikir vermək lazımdır ki, nüvələrin müəyyən konfigurasiyası dedikdə məsələn, nüvələrin tarazlıq konfigurasiyası nəzərdə tutula bilər. Məsələ burasındadır ki, tərپənən koordinat sisteminin  $x, y, z$  oxlarını elə seçmək mümkün deyildir ki, nüvələrin ixtiyari konfigurasiyası üçün onlar baş ətalət oxları olsunlar. Çünki bu zaman enerjini rəqs və fırlanma enerjilərinə düzgün ayırmaq olmur. Doğrudan da, molekulda fırlanma və rəqs hərəkətlərini bir-birindən ayırarkən nüvələrin konfigurasiyası ilə bağlı olan tərپənən koordinat sisteminin fırlanmasına baxılır və rəqsi hərəkət tərپənən koordinat sisteminə aid edilir. Bərk cisim üçün tərپənən oxlar ədətən elə seçilir ki, onlar baş ətalət oxları olsunlar. Lakin rəqslər zamanı molekulun fəza konfigurasiyası dəyişdiyindən onu bərk cisim hesab etmək olmaz. Bu çətinliklə əlaqədar olaraq belə bir sual meydana çıxır ki, tərپənən koordinat sistemini molekulun kəsilməz dəyişən konfigurasiyası ilə necə bağlamaq olar? Bu məsələ yalnız ikiatomlu molekul üçün, tərپənən oxu onun hər iki nüvəsindən keçirməklə, birqiymətli həll olunur. Çoxatomlu molekulun sadə halı olan üçatomlu xətti molekulda nüvələrin ixtiyari meyilləri (rəqsləri) zamanı onlar artıq bir düz xətt üzərində yerləşməyəcəklər və tərپənən koordinat oxlarını müxtəlif cür daxil etmək olar. Tərپənən koordinat sisteminin rəqsi impuls momenti sıfıra bərabər olmaq şərtini ödəyən düzgün seçilməsi zamanı nüvələrin ixtiyari konfigurasiyası üçün  $\hat{T}_f$  operatoru (8.16) kimi xüsusi formaya deyil, (8.15) ümumi formasına malik olur. (8.15) və (8.16) operatorları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan  $N$  sayda hissəcikdən ibarət sistemin fırlanma enerjisi üçün klassik ifadələrə tam oxşarırlar.

$\hat{T}_n'$  operatorunu iki hissəyə ayırmaqla yanaşı elektronların  $\hat{T}_c'$  kinetik enerji operatorunu da tərpənməz sistemdəki  $\eta, \lambda, \mu$ , koordinatlarından tərpənən sistemdəki  $x, y, z$ , kordinatlarına ( $i=1,2,3,\dots,n$ ) keçirmək lazımdır. Lakin  $T_c'$  operatoru dönmə əməliyyatına uyğun olan ortoqonal çevrilməyə nəzərən invariant olduğundan  $x, y, z$ , kordinatlarında o, yenə də əvvəlki (8.3) formasında qalacaqdır:

$$\hat{T}_c^n = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right). \quad (8.17)$$

Nəhayət, tərpənən koordinat sistemində keçdikdə elektronların və nüvələrin nisbi koordinatlarından asılı olan  $\hat{V}$  qarşılıqlı təsir enerjisi operatoru da dəyişməz qalır, yəni (8.5) formasını saxlayır.

Beləliklə, tərpənən koordinat sistemində molekul üçün Hamilton operatoru aşağıdakı kimi yazıla bilər (ştrixləri yazmamaq olar):

$$\hat{H}(x, \rho, \theta) = \hat{T}_c(x) + \hat{V}(x, \rho) + \hat{T}_r(\rho) + \hat{T}_f(\theta, \rho) \quad (8.18)$$

Burada  $\hat{T}_c(x)$  operatoru elektronların  $3n$  sayda  $x$  koordinatları vasitəsilə (8.17) kimi təyin olunur. Əsasən elektrostatik qarşılıqlı təsirləri nəzərə alan  $\hat{V}(x, \rho)$  qarşılıqlı təsir operatoru elektronların  $x$  koordinatlarından və nüvələrin  $3N-6$  və ya  $3N-5$  sayda  $\rho$  nisbi koordinatlarından asılı olub, (8.5) düsturu ilə təyin olunur. Rəqslərin  $\hat{T}_r(\rho)$  kinetik enerji operatoru yalnız  $3N-6$  və ya  $3N-5$  sayda  $\rho$  nisbi koordinatlarından asılı olur. Nəhayət, fırlanmanın  $\hat{T}_f(\theta, \rho)$  kinetik enerji operatoru 3 və ya 2 dənə  $\theta$  bucaq koordinatlarından və həm də  $B_{pq}(\rho)$  sabitləri vasitəsilə  $\rho$  nisbi koordinatlarından asılı olur (bax: (8.15)), Qeyd etmək lazımdır ki, tərpənən koordinat sistemində keçdikdə törəmələr  $\eta, \lambda, \mu$ -in sabit qiymətlərində deyil,  $x, y, z$ , koordinatlarının sabit qiymətlərində tapılmalıdır ki, bu da (8.15)-də  $\hat{M}_x, \hat{M}_y$  və  $\hat{M}_z$  operatorlarının ifadələrinə elektron impuls momentlərindən asılı olan hədlərin əlavə olunmasına gətirir. Sadəlik

nəminə bunu nəzərə almırlar və elektron impuls momenti sıfıra bərabər olan molekullar üçün belə yaxınlaşma tam qanunidir.

Bir mühüm cəhətə də diqqət yetirək ki, (8.18)- də  $\hat{T}_e(\rho)$  operatorunun ifadəsinə  $\rho$  koordinatlarına görə diferensiallama daxil olduğu halda,  $\hat{V}(x, \rho)$  və  $\hat{T}_f(\theta, \rho)$  operatorlarının ifadələrinə bu  $\rho$  koordinatları yalnız parametrlər kimi daxil olurlar.

Molekulda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinin kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə öyrənilməsi (8.18) ifadəsinə əsaslanır. Belə ki, (8.18)  $\hat{H}$  Hamilton operatoru əsasında molekul üçün Şredinger tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\hat{H}\Psi(x, \rho, \theta) = E\Psi(x, \rho, \theta). \quad (8.19)$$

Bu tənliyin həlli olan  $\Psi(x, \rho, \theta)$  funksiyasını  $\Psi_e(x, \rho)$  elektron,  $\Psi_r(\rho)$  rəqs və  $\Psi_f(\theta)$  fırlanma dalğa funksiyalarının

$$\Psi(x, \rho, \theta) = \Psi_e(x, \rho) \cdot \Psi_r(\rho) \cdot \Psi_f(\theta) \quad (8.20)$$

kimi hasilə şəkildə yazaraq onun təqribi həllini və deməli, molekulun  $E$  enerjisinin mümkün olan qiymətlərini tapmaq olar. Elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinin tərtiblərinə (bax: (6.3)) uyğun olaraq əvvəlcə elektron, sonra rəqs və nəhayət, fırlanma hərəkəti haqqında məsələ həll edilir. Bu zaman ardıcıl olaraq  $\Psi_e(x, \rho)$ ,  $\Psi_r(\rho)$  və  $\Psi_f(\theta)$  dalğa funksiyaları tapılır.

(8.19) tənliyini həll edərkən əvvəlcə (8.18)-dəki

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(x) + \hat{V}(x, \rho) \quad (8.21)$$

operatoruna baxılır və belə hesab olunur ki,  $\Psi_e(x, \rho)$  elektron dalğa funksiyası təbii olaraq

$$\hat{H}_e(x, \rho)\Psi_e(x, \rho) = \varepsilon_e(\rho)\Psi_e(x, \rho) \quad (8.22)$$

Şredinger tənliyinin həllidir. Burada  $\varepsilon_e(\rho)$ - nüvələrin  $\rho$  nisbi koordinatlarından asılı olan elektron enerjisidir.  $\rho$  koordinatları yalnız parametr kimi daxil olan (8.21) operatoru ilə (8.22) tənliyini həll etmək molekulda nüvələri sükunətdə hesab edərək elektronların hərəkətinin öyrənilməsinə uyğun gəlir. Dayanıqlı molekullar üçün

(adətən məhz belə molekullar tədqiq olunur)  $\varepsilon_e(\rho)$  funksiyasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\varepsilon_e(\rho) = \varepsilon_e(\rho_e) + [\varepsilon_e(\rho) - \varepsilon_e(\rho_e)] = E_e + [\varepsilon_e(\rho) - \varepsilon_e(\rho_e)]. \quad (8.23)$$

Burada  $E_e = \varepsilon_e(\rho_e)$  - tarazlıq konfigurasiyası üçün elektron enerjisinin qiyməti,  $\varepsilon_e(\rho) - \varepsilon_e(\rho_e) = U(q)$  isə  $q$  qərs koordinatlarından asılı olan və tarazlıq konfigurasiyası üçün sıfıra bərabər olan funksiyadır ((7.6) və (7.23) ilə müqayisə et).

(8.22) molekulların kvant nəzəriyyəsinin birinci əsas tənliyi və ya molekulun elektron enerjisi üçün Şredinger tənliyidir. Bu tənliyi həll edərək nüvələrin nisbi koordinatlarının  $\rho = \rho_e$  tarazlıq qiymətlərini (ikiatomlu molekullar üçün isə nüvələrarası məsafənin  $\rho = \rho_e$  tarazlıq qiymətini) və molekulun elektron enerjisinin uyğun  $E_e = \varepsilon_e(\rho_e)$  qiymətlərini, yəni elektron enerji səviyyələrini tapırlar.

Rəqs və fırlanma hərəkətləri üçün Şredinger tənliyini tapmaq məqədəsilə (8.18)  $\hat{H}(x, \rho, \theta)$  enerji operatorunu  $x$  koordinatlarına, yəni elektron hərəkətinə görə ortalamaq lazımdır ki, bu da fizika baxımından nüvələrin hərəkətinin elektronların hərəkətinə nisbətən ləng olması fərziyyəsinə uyğun gəlir. Beləliklə,

$$\begin{aligned} \bar{H} = \int \Psi_e^*(x, \rho) \hat{H}(x, \rho, \theta) \Psi_e(x, \rho) dx &= \int \Psi_e^*(x, \rho) \hat{H}_e(x, \rho) \Psi_e(x, \rho) dx + \\ &+ \int \Psi_e^*(x, \rho) \hat{T}_r(\rho) \Psi_e(x, \rho) dx + \int \Psi_e^*(x, \rho) \hat{T}_f(\theta, \rho) \Psi_e(x, \rho) dx \end{aligned} \quad (8.24)$$

yazmaq olar. Burada sağ tərəfdəki birinci inteqral (8.22)-yə əsasən molekulun  $\varepsilon_e(\rho)$  elektron enerjisinə bərabərdir;  $\hat{T}_f(\theta, \rho)$  operatoruna  $\theta$  bucaq koordinatları üzrə törəmələr daxil olduğundan və  $\Psi_e(x, \rho)$  funksiyası isə bu  $\theta$  koordinatlarından asılı olmadığından üçüncü inteqral  $\hat{T}_f(\theta, \rho)$  operatoruna bərabər olur. İkinci inteqralda  $\rho$  koordinatları üzrə törəmələr daxil olan  $\hat{T}_r(\rho)$  operatoru  $\Psi_e(x, \rho)$  elektron dalğa funksiyasına təsir edir ki, bu funksiya həm də  $\rho$  koordinatlarından asılıdır. Lakin bu asılılığın zəif olduğunu nəzərə alsaq, təqribən belə hesab etmək olar ki,  $\hat{T}_r(\rho)$  operatoru  $\Psi_e(x, \rho)$  funksiyasına təsir etmir. Bu deyilənləri (8.24)-də nəzərə alsaq

$$\bar{H} = \varepsilon_e(\rho) + \hat{T}_r + \hat{T}_f = E_e + \{[\varepsilon(\rho) - \varepsilon_e(\rho_e)] + \hat{T}_r(\rho)\} + \hat{T}_f(\theta, \rho) \quad (8.25)$$

olar, yəni elektron hərəkətinə görə ortalanmış  $\bar{H}$  operatoru tarazlıq konfigurasiyası üçün  $E_e = \varepsilon_e(\rho_e)$  elektron enerjisinin,

$$\hat{H}_r(\rho) = [\varepsilon_e(\rho) - \varepsilon_e(\rho_e)] + \hat{T}_r(\rho) \quad (8.26)$$

rəqs enerjisi operatorunun (burada  $\varepsilon_e(\rho) - \varepsilon_e(\rho_e)$  fərqi potensial enerji rolunu oynayır) və  $\hat{T}_f(\theta, \rho)$  fırlanma enerjisi operatorunun cəminə bərabər olur.

Təbiidir ki,  $\Psi_r(\rho)$  rəqs dalğa funksiyası rəqsi hərəkət üçün

$$\hat{H}(\rho)\Psi_r(\rho) = E_r\Psi_r(\rho) \quad (8.27)$$

Şredinger tənliyinin həlli olmalıdır. (8.27) molekulların kvant nəzəriyyəsinin ikinci əsas tənliyi olub, molekulun rəqs enerjisi üçün Şredinger tənliyi adlanır ki, onu da həll edərək molekulun rəqs enerji səviyyələri tapılır.

Nəhayət, fırlanma hərəkətini nəzərə almaq lazımdır. Bu məqsədlə  $\rho$  və  $\theta$  koordinatlarından asılı olan (8.25) operatorunun  $\rho$  koordinatlarına, yəni rəqsi hərəkətə nəzərən ortalamaq tələb olunur ki, bu da molekulun fırlanma hərəkətinin onun rəqslərinə nisbətən ləng olması fərziyyəsinə uyğun gəlir. Beləliklə,

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \int \Psi_r^*(\rho) \bar{H} \Psi_r(\rho) d\rho = \int \Psi_r^*(\rho) E_e \Psi_r(\rho) d\rho + \\ &+ \int \Psi_r^*(\rho) \hat{H}_r(\rho) \Psi_r(\rho) d\rho + \int \Psi_r^*(\rho) \hat{T}_f(\theta, \rho) \Psi_r(\rho) d\rho. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Burada birinci inteqral  $E_e$ -yə, ikinci inteqral (8.27)-yə əsasən  $E_r$ -ə bərabərdir və üçüncü inteqral isə fırlanmanın ümumi şəkildə (8.15) kimi təyin olunan kinetik enerjisinin orta qiymətini verir. Bu orta qiymət

$$\hat{H}_f(\theta) = \bar{T}_f = \frac{1}{2} \sum_{pq} \bar{B}_{pq} \hat{M}_p \hat{M}_q \quad (8.29)$$

kimi təyin olunur. Burada

$$\bar{B}_{pq} = \int \Psi_r^*(\rho) B_{pq}(\rho) \Psi_r(\rho) d\rho \quad (8.30)$$

işarə edilmişdir.

Deməli, həm elektron, həm də rəqs hərəkətinə görə ortalanmış operator

$$\overline{\hat{H}} = E_e + E_r + \hat{H}_f(\theta) \quad (8.31)$$

kimi olur.

Aydındır ki, molekulun fırlanma hərəkətini təsvir edən dalğa funksiyası

$$\hat{H}_f(\theta)\Psi_f(\theta) = E_f\Psi_f(\theta) \quad (8.32)$$

Şredinger tənliyinin həllindən tapılmalıdır. (8.32) molekulların kvant nəzəriyyəsinin üçüncü əsas tənliyi olub, molekulun fırlanma hərəkəti üçün Şredinger tənliyi adlanır ki, onu da həll etməklə molekulun fırlanma enerjisi səviyyələrini tapmaq olar.

Qeyd edək ki,  $x, y, z$  koordinatlarının ortoqonal çevrilməsi vasitəsilə (8.32)-yə daxil olan (8.29) operatorunu həmişə kvadratların cəmi şəklində

$$\hat{H}_f(\theta) = \frac{1}{2} (B_x \hat{M}_x^2 + B_y \hat{M}_y^2 + B_z \hat{M}_z^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{M}_x^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_y^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_z^2}{I_z} \right) \quad (8.33)$$

kimi göstərmək olar (bax: (8.16)). Burada  $I_x = I_x^{ef}$ ,  $I_y = I_y^{ef}$ ,  $I_z = I_z^{ef}$  effektiv baş ətalət momentləridir və onlar, ümumiyyətlə, nüvələrin normal konfigurasiyasının baş ətalət momentlərindən adətən fərqlənirlər və özü də bu fərq çox böyük olmur.

(8.31) operatorunu (8.32)-ni nəzərə almaqla  $\theta$  koordinatlarına, yəni fırlanma hərəkətinə görə ortalanması nəticəsində

$$\begin{aligned} \overline{\hat{H}} &= \int \Psi_f^*(\theta) \overline{\hat{H}} \Psi_f(\theta) d\theta = \int \Psi_f^*(\theta) (E_e + E_r) \Psi_f(\theta) d\theta + \\ &+ \int \Psi_f^*(\theta) \hat{H}_f(\theta) \Psi_f(\theta) d\theta = E_e + E_r + E_f \end{aligned} \quad (8.34)$$

alınır.

Beləliklə, molekul üçün (8.18) tam Hamilton operatorunun ardıcıl olaraq elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinə görə üçqat ortalanması nəticəsində molekulun tam enerjisi üçün elektron, rəqs və fırlanma enerjilərinin cəminə bərabər olan qiymət alınır:

$$E = \overline{\hat{H}} = E_e + E_r + E_f \quad (8.35)$$

Burada enerjilərin  $E_e = \varepsilon_e(\rho_e)$ ,  $E_r$  və  $E_f$  qiymətləri və bu qiymətlərə uyğun olan  $\Psi_e(x, \rho)$ ,  $\Psi_r(\rho)$  və  $\Psi_f(\theta)$  dalğa funksiyaları molekulların



kvant mexanikasının I, II və III əsas tənlikləri olan (8.22), (8.27) və (8.32) tənliklərini ödəyirlər. Bu dalğa funksiyalarının (8.20) hasili və enerjinin (8.35) cəminə bərabər qiyməti molekul üçün ümumi olan (8.19) Şredinger tənliyinin molekulda hərəkətin elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinə ayrılması təsəvvürlərinə uyğun olaraq tapılmış təqribi həlləridir.

### III FƏSİL

## MOLEKUL FİZİKASINDA SADƏ KVANTMEXANİKİ METODLAR

### § 9. Molekulların kvantmexaniki hesablanması üçün əsas metodları

Adiabatik yaxınlaşmada molekulda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərini bir-birindən ayırmaq mümkündür (§ 4). Bu yaxınlaşmaya uyğun olaraq isə molekul üçün (8.2) Hamilton operatoru ilə yazılmış (8.1) Şredinger tənliyini də elektron, rəqs və fırlanma hərəkətləri üçün Şredinger tənliklərinə ayırmaq və bu tənliklərin hər birini ayrılıqda həll etmək olar (§ 8). Molekulda hərəkət növlərinə uyğun enerjilər arasında (6.3) münasibətinə əsaslanaraq ilk növbədə elektronlar üçün Şredinger tənliyinin həll edilməsi məqsəduyğundur. § 8-də deyilənlərə əsasən yalnız elektrostatik qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla, molekul üçün elektron Şredinger tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\left[ \sum_{\mu=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (9.1)$$

Burada

-  $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \mu$ -cü elektronun kinetik enerji operatoru,

-  $\frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}}$  - a nüvəsi ilə  $\mu$ -cü elektron arasında Kulon cazibə qarşılıqlı

təsirinin potensial enerjisi,

-  $\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$  -  $\mu$  - cü və  $\nu$ -cü elektronlar arasında Kulon itələmə qarşılıqlı

təsirinin potensial enerjisi,

-  $\frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - a$  və  $b$  nüvələri arasında Kulon itələmə qarşılıqlı

təsirinin potensial enerjisidir. Adiabatik yaxınlaşmada bu hədd sabit olduğundan (9.1) tənliyində adətən onu yazmırlar və yalnız hesablamaların sonunda nəzərə alırlar.

(9.1) tənliyində  $r_{a\mu} = |\bar{R}_a - \bar{r}_\mu|$  olduğundan molekulun bu tənliyin həlli olan  $\Psi(\bar{r})$  elektron dalğa funksiyasının və  $E$  elektron enerjisinin ifadəsinə nüvələrin koordinatları parametr kimi daxil olurlar. Başqa sözlə, adiabatik yaxınlaşmada molekulun  $E_e$  elektron enerjisi nüvələrarası məsafələrdən asılı olmalıdır (§ 7).

Molekul üçün (9.1) Şredinger tənliyinin həlli böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşdığından bu tənliyi dəqiq həll etmək qeyri-mümkündür. 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,  $\ell$ -orbital və  $m_\ell$ -maqnit kvant ədədlərinin meydana çıxmasına gətirir ki, bu da atomların xassələrinin kvantmexaniki öyrənilməsinə xeyli sadələşdirir. Molekullar sferik simmetriyaya malik olmadıqlarından həmin kvant ədədləri meydana çıxmır və məsələn, ixtiyari çoxatomlu molekul üçün orbital və maqnit kvant ədədlərindən istifadə etmək olmaz. Çünki molekulun simmetriyasından bu kvant ədədlərinin mövcudluğu, sadəcə olaraq, görünmür. Doğrudur, bir çox molekullar bəzi simmetriya xassələrinə malikdirlər və buna görə də belə molekullar üçün məsələnin həlli qrup nəzəriyyəsini tətbiq etməklə müəyyən qədər sadələşdirilə bilər. Lakin bu simmetriya xassələri ayrı-ayrı molekulların fərdi xassələri olduğundan molekulların quruluşunun ümumi nəzəriyyəsində onlardan istifadə etmək olmur. İkiatomlu molekullarda həmişə aksial simmetriya mövcud olduğundan onlar bu mənada müstəsnalıq təşkil edirlər. Belə ki, ikiatomlu molekullar üçün (9.1) Şredinger tənliyini həll etmək nisbətən asandır. Belə ki, hal-hazırda ikiatomlu molekullar

üçün (9.1) tənliyinin həlli qəbul olunmuş yaxınlaşmalar çərçivəsində praktik baxımdan demək olar ki, heç bir çətinliklə qarşılaşmır.

Molekullar üçün (9.1) Şredinger tənliyini dəqiq həll etmək mümkün olmadığından həmin tənliyi təqribi yolla həll etmək üçün XX əsirin 30-cu illərində valent rabitələri (VR)\* metodu və molekulyar orbitallar (MO) metodu kimi bir-birindən keyfiyyətə fərqlənən iki müxtəlif metod təklif olunmuşdur.

Valent rabitələri metodunun ideyası kimya təsəvvürlərinə çox yaxın olduğundan molekulların kimyəvi xassələrini tədqiq etmək üçün həmin metodun tətbiq olunması çox əlverişli hesab olunurdu. Məhz buna görə də ilk dövrlərdə əksər tədqiqatçılar bu metoddan istifadə edirdilər. Lakin sonralar müəyyən edildi ki, VR metodu ilə müqayisədə molekulyar orbitallar metodu bir sıra üstünlüklərə malikdir. Ona görə də (9.1) tənliyini həll etmək üçün hal-hazırda əsasən MO metodundan istifadə olunur.

Növbəti paraqraflarda bu metodların hər biri ayrılıqda nəzərdən keçiriləcəkdir.

## § 10. Valent rabitələri (VR) metodu

Məlumdur ki, 1927-ci ilə qədər kovalent rabitənin müəyyən bir qənaətbəxş nəzəriyyəsi yox idi. Atomlar arasında kovalent rabitənin mövcud olması postulat kimi qəbul edilirdi. Lakin klassik fizika və kimya elmləri kovalent rabitənin təbiətini və yaranması səbəblərini izah edə bilmirdi. Kovalent rabitənin nəzəriyyəsinin başlanğıcı 1927-ci ildə hidrogen molekulu üçün Şredinger tənliyinin Qaytler və London tərəfindən həll edilməsi ilə qoyuldu (§17). Qaytler və London metodu sonralar müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullar və çoxatomlu molekullar üçün də ümumiləşdirilərək valent rabitələri (VR.) və ya valent sxemi (VS) metodu adlandırılmışdır.

VR metodu atomların birləşərək molekul əmələ gətirməsinin adı kimyəvi mənzərəsini daha yaxşı əks etdirir. 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 ibarət ki, hər bir molekulda yalnız 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 (limit quruluşlarını) tapmaq üçün Rumerin təklif etdiyi sadə qaydadan istifadə etmək olar. Rumer qaydasına görə molekulda ikimərkəzli rabitələr əmələ gətirən  $2n$  sayda elektronun simvolları (məsələn, nöqtələr) bir çevrə və ya hər hansı bir qapalı əyri üzərində yerləşdirilir (bu simvolların yerləşdirilməsi qaydasının molekulun formasına heç bir aidiyyəti yoxdur) və onlar öz aralarında düz xətt parçaları ilə cüt-cüt birləşdirilir. Sonra bu düz xətt parçalarının bir-birini kəsmədiyi bütün quruluşlar seçilib götürülür ki, bunlar da baxılan molekul üçün limit quruluşları hesab olunurlar. Bir-birindən asılı olmayan bu limit quruluşlarının  $N$  sayı

$$N = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!} \quad (10.1)$$

düsturu ilə təyin olunur.

Baxılan molekul üçün limit quruluşları tapıldıqdan sonra bu quruluşların hər birini təsvir edən dalğa funksiyası məlum metodlar vasitəsilə qurulur. Həqiqi molekulun  $\Psi$  dalğa funksiyası bu molekulun ayrı-ayrı limit quruluşlarının  $\Psi_k$  dalğa funksiyalarının superpozisiyası (xətti kombinasiyası) şəklində axtarılır:

$$\Psi = \sum_{k=1}^N c_k \Psi_k \quad (10.2)$$

Burada  $c_k$  -naməlum əmsallardır.

Molekulun dalğa funksiyasının bu cür təyin olunması üsulu valent sxemlərinin (limit quruluşlarının) toplanması metodu adlanır və molekul fizikasında rezonans nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir.

(10.2) ifadəsindəki hər bir  $c_k$  əmsalı molekulun  $k$ -cı limit quruluşunun mövcud olmasının

$$W_k = |c_k|^2 \quad (10.3)$$

ehtimalını təyin edir.

$\Psi$  dalğa funksiyasının (10.2) ifadəsinə daxil olan naməlum  $c_k$  əmsallarını tapmaq üçün molekulun həmin dalğa funksiyası vasitəsilə hesablanmış

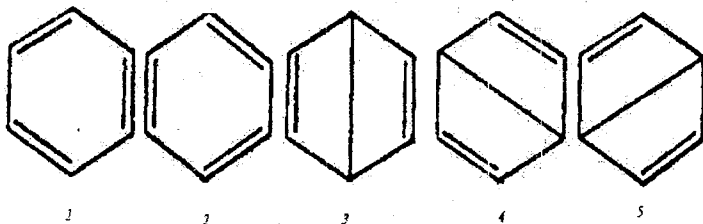
$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = E(c_1, c_2, \dots, c_N) \quad (10.4)$$

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

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0, \quad k = \overline{1, N} \quad (10.5)$$

tənliklər sistemini həll etmək lazımdır.

Misal olaraq, VR metodunun benzol ( $C_6H_6$ ) molekuluna tətbiqinə baxaq. Təcrübi faktlar göstərir ki, benzol molekulunu yalnız bir dənə quruluş sxemi ilə təsvir etmək olmur, yəni onun bir neçə limit quruluşu mövcud olmalıdır. Benzol molekulunda  $2n=6$  sayda  $\pi$ -elektron lokallaşmamış  $\pi$ -rabitələr əmələ gətirirlər. Ona görə də (10.1) Rumer düsturuna əsasən benzol molekulunu üçün 5 dənə limit quruluşu yazmaq olar. Rumer qaydasından istifadə etməklə göstərmək olar ki, bu limit quruluşları aşağıdakı kimidir:



Bu quruluşlardan 1 və 3 benzol molekulu üçün Kekule, 3-5 isə Dyüar quruluşları adlanır.

Aydındır ki, bu limit quruluşlarından hər birini təsvir edən dalğa funksiyası Pauli prinsipini ödəməlidir və ona görə də determinant dalğa funksiyası olmalıdır. Onda həqiqi molekulun dalğa funksiyası, (10.2)-yə uyğun olaraq, bu determinant dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası kimi yazılmalıdır:

$$\Psi = \sum_{k=1}^5 c_k \Psi_k = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + c_4 \Psi_4 + c_5 \Psi_5 . \quad (10.6)$$

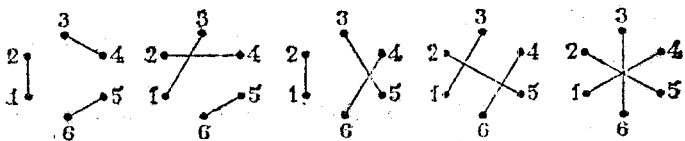
1 və 2 limit quruluşları bir-birinin güzgü əksi olduğundan, 3-5 limit quruluşları isə bir-birindən molekulun mərkəzindən keçən və molekul müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında müəyyən bucaq qədər dönmə ilə fərqləndiyindən (10.6) -da  $c_1 = c_2$  və  $c_3 = c_4 = c_5$  yazmaq olar:

$$\Psi = c_1(\Psi_1 + \Psi_2) + c_3(\Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_5) \quad (10.7)$$

$c_1$  və  $c_3$  naməlum əmsallarını tapmaq üçün isə (10.4) və (10.5)-ə əsasən alınan iki tənlikdən ibarət olan sistemi həll etmək lazımdır.

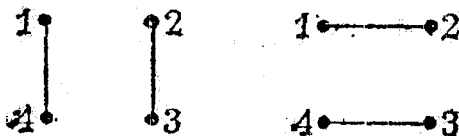
VR metodunda limit quruluşlarını müəyyən etmək üçün digər üsul Yunqun standart cədvəllərindən istifadə edilməsinə əsaslanmışdır. Hər bir cədvəl çevrə üzərindəki nömrələrə uyğun olan ədədlər yazılmış iki sütundan ibarətdir və özü də bu sütunlarda yuxarıdan aşağıya və soldan sağa doğru ədədlər artma sırası ilə yerləşməlidir. Bu cür qurulmuş cədvəllərin hər biri Rumer üsulu ilə qurulmuş bir limit strukturuna uyğun gəlir və burada düz xətt parçaları kəsişə də bilər. Məsələn, benzol molekulunda  $\pi$ -elektronlar sistemi üçün Yunqun standart cədvəlləri və onlara uyğun ümumiləşmiş Rumer diaqramları aşağıdakı kimidir:

1	2	1	3	1	2	1	3	1	4
3	4	2	4	3	5	2	5	2	5
5	6	5	6	4	6	4	6	3	6

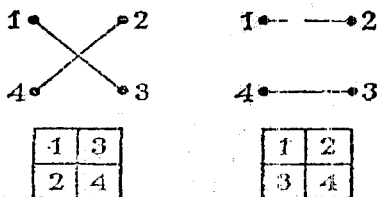


Bu qayda ilə alınmış quruluşlar Yunq sxemləri adlanır.

Digər bir misal olaraq  $BeH_2$  molekuluna VR metodunun tətbiqi üçün bazis quruluşlarının tapılmasına baxaq.  $Be$  atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2$  kimidir. Kimyəvi birləşmələrdə  $Be$  atomu ikivalentlidir. Ona görə də onun valent halına  $1s^2 2s^1 2p^1$  konfigurasiyasını uyğun tuturlar. Beləliklə,  $BeH_2$  molekulunda kimyəvi rabitələrin yaranmasında 4 dənə elektron (atom orbitalı) iştirak edir:  $Be$  atomundan  $2s$  və  $2p_z$ ,  $H$  atomlarının hər birindən 1 dənə  $1s$  elektron (burada əslində  $Be$  atomunun  $sp$ -hibridləşmədən alınmış iki dənə hibridləşmiş atom orbitalları götürülməlidir. Lakin indi bizim məqsədimiz molekulun dəqiq həndəsi quruluşunu təyin etməkdən ibarət deyildir). Onda  $BeH_2$  molekulunu üçün Rumer qaydasına əsasən tapılmış iki limit quruluşu aşağıdakı kimi olar:



$BeH_2$  molekulunu üçün Yunqun standart cədvəlləri və Yunq sxemləri isə aşağıdakı kimidir:



Qeyd edək ki, VR metodunda bazis quruluşlarının tapılması üçün məhz hansı üsulun kimya baxımından əlverişli olduğu qabaqcadan aydın deyildir. Tarixən məlumdur ki, benzol molekulunu



üçün iki Kekule və üç Dyüar strukturundan ibarət olan Rumer bazis quruluşları kimya baxımından daha üstündür.

Qeyd etmək lazımdır ki, mürəkkəb (çoxatomlu) molekullar üçün VR metodunu tətbiq etməklə hesablamaların aparılması böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşır. Buna səbəb mürəkkəb molekullar üçün limit quruluşlarının (10.1) Rumer düsturu ilə təyin olunan sayının kəskin artmasıdır. Məsələn, naftalin molekulu ( $\pi$ -elektronların sayı  $2n=10$ ) üçün limit quruluşlarının sayı 42 olduğu halda, antrasen molekulu ( $\pi$ -elektronların sayı  $2n=14$ ) bu say 429 olur. Belə hallarda hesablamalar xeyli mürəkkəbləşir və bu hesablamaları yerinə yetirmək üçün çoxlu sayda sadələşmələr qəbul etmək lazım gəlir ki, bu da alınan son nəticələrin dürüslüyünü kəskin aşağı salır.

VR metodunun tətbiqləri riyazi və hesablama çətinliklərindən başqa, həm də bir sıra prinsipial çətinliklərlə üzləşir. Belə ki, məsələn, VR metodu birelektronlu kimyəvi rabitəni (bax: §16) izah etməyə imkan vermir. Kimyəvi rabitələrin yaranmasında cütləşməmiş spinə malik olan elektronların nə kimi rol oynadığı bu metoda görə aydın deyildir və s. Məhz buna görə də molekul fizikasında əsasən digər kvantkimyəvi metoddan, yəni molekulyar orbitallar metodundan istifadə olunur.

## § 11. Molekulyar orbitallar (MO) metodu

Molekulyar orbitallar 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 və molekulyar orbital (MO) adlanan birelektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Başqa sözlə, MO metoduna görə fərz olunur ki, molekulda elektronlar bu molekulu təşkil edən bütün atomların nüvələrini əhatə edən molekulyar orbitallarda yerləşirlər.

Qeyd edək ki, molekulyar orbitallar metodu əslində atomların elektron quruluşunu tədqiq etmək məqsədilə istifadə olunan atom orbitalları metodunun molekullar üçün ümumiləşdirilməsindən ibarətdir. Bu, o deməkdir ki, çoxelektronlu atomlar üçün sərbəst elektronlar modelinə əsaslanmış Xartri-Fokun öz-özünə qarışıqlaşan sahə metodunu eyni hüquqla molekullara da tətbiq etmək olar. Deməli, MO metoduna görə

- molekulda hər bir  $i$ -ci elektronun halı molekulyar orbital adlanan birelektrolu  $u_i$  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. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə məlumdur ki, elektronun trayektoriyası və deməli, atomda elektronun orbiti anlayışının mənası yoxdur. Lakin dalğa funksiyası elektron buludunun paylanması xarakterini müəyyən etdiyindən, atomda elektronun dalğa funksiyasını atom orbitalı adlandırmışlar. Buna oxşar olaraq da molekulyar orbital anlayışı daxil edilmişdir. Molekulyar orbitalı əyani şəkildə təsəvvür etmək üçün  $u_i = \cos t$  və ya  $|u_i|^2 = \text{const}$  sərhəd səthini çəkmək lazımdır. Bu xəttədən kənarında baxılan molekulyar orbitala uyğun olan tam elektron buludunun çox kiçik hissəsi ( $\sim 10\% - i$ ) yerləşir;

- 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  $\sigma$  spin koordinatı ilə təsvir olunur ki,  $m_s$  və  $\sigma$  -nin də hər biri yalnız iki qiymət ala bilər:  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ,  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ ;

- atomun elektron quruluşu kimi molekulun da elektron quruluşu qurma prinsipinə əsasən aşağıdakı qayda ilə müəyyən edilir: əvvəlcə, baxılan molekulun molekulyar orbitalları və enerji səviyyələri tapılır, sonra isə elektronlar ən aşağı səviyyədən başlayaraq Pauli prinsipi nəzərə alınmaqla bu enerji səviyyələrində yerləşdirilir;

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

Molekulyar orbitalları tapmaq üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Lakin molekulyar orbitalların baxılan molekulu təşkil edən atomların bielektronlu dalğa funksiyalarının, yəni atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılması üsulu daha geniş istifadə olunur. Molekulyar orbitalları qurmaq üçün istifadə olunan bu üsul atom orbitallarının xətti kombinasiyası yaxınlaşmasında molekulyar orbitallar (MO LCAO) metodu adlanır.

Beləliklə, MO LCAO metoduna görə  $u_i$  molekulyar orbitalları

$$u_i = \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (11.1)$$

şəklində axtarılır. Burada  $m$ -baza funksiyaları kimi götürülən  $\chi_q$  atom orbitallarının sayıdır və belə hesab olunur ki, bu  $\chi_q$

funksiyaları məlumdur.  $c_{qi}$  - tapılması tələb olunan naməlum əmsallardır.

(11.1) yaxınlaşmasının ilk baxışdan görüldüyü qədər də kobud olmadığı aşağıdakı mülahizələrlə əsaslandırılır. Molekulda hər  $h$  insi bir atomun nüvəsinin yaxınlığında yerləşən elektrona yalnız bu nüvənin yaratdığı sahə güclü təsir edir, çünki digər nüvələrin bu oblastda yaratdığı sahə nisbətən zəifdir. Məhz buna görə də belə hesab etmək olar ki, baxılan nüvənin yaxınlığında molekulyar orbital uyğun atomun atom orbitalına yaxın olacaqdır. Bu mülahizəni elektron molekuldakı digər atom nüvələrinin yaxınlığında olduğu hallar üçün də söyləmək mümkündür. Deməli, belə fərz etmək olar ki, molekul daxilində fəzanın bütün nöqtələrində molekulyar orbital üçün bir yaxınlaşma kimi (11.1) ifadəsini yazmaq o qədər də kobud olmayıb təbii görünür. Belə ki, əgər (11.1) ifadəsinə kifayət qədər çoxlu sayda  $\chi_q$  atom orbitalları daxil edərək və xətti kombinasiyanın  $c_{qi}$  əmsallarını hesablayaraq molekulyar orbital üçün onun dəqiq qiymətinə qənaətbəxş dərəcədə yaxşı yaxınlaşma əldə etmək olar. Lakin hesablamalar göstərir ki, (11.1) ifadəsinə hətta az sayda  $\chi_q$  atom orbitalları daxil etdikdə, yəni molekulyar orbital üçün çox kobud olan yaxınlaşmadan istifadə etdikdə belə kəmiyyətə olmasa da, keyfiyyətə çox faydalı olan bir sıra nəticələr almaq mümkündür.

(11.1) xətti kombinasiyasındakı  $c_{qi}$  naməlum əmsallarını tapmaq məqsədilə belə fərz olunur ki, hər bir  $u_i$  molekulyar orbitali

$$\hat{H}u_i = \varepsilon_i u_i \quad (11.2)$$

Şredinger tənliyini ödəyir.  $\hat{H}$  Hamilton operatorunun aşkar ifadəsi məlum deyildir və  $u_i$  birelektronlu funksiya olduğundan bu operator da birelektronlu olmalıdır. Əslində belə  $\hat{H}$  operatoru yalnız birelektronlu molekul (məsələn,  $H_2^+$  ionu) üçün dəqiq təyin oluna bilər və bu halda  $\hat{H}$  baxılan molekulun faktik olaraq elektron Hamilton operatoru olur. Ümumi halda isə (11.2)-də  $\hat{H}$  operatoru

elektronun kinetik enerji operatoru ilə bu elektrona təsir edən və molekuldakı bütün atom nüvələrinin və digər elektronların yaratdığı orta effektiv sahədə həmin elektronun potensial enerjisinin cəminə bərabərdir:

$$\hat{H}(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + U_{ef}(\mu) . \quad (11.3)$$

(11.1)-i (11.2)-də yazsaq və  $\hat{H}$  operatorunun xətti operator olduğunu nəzərə alsaq

$$\sum_{q=1}^n c_{qi} (\hat{H} - \varepsilon_i) \chi_q = 0 \quad (11.4)$$

olar.  $c_{qi}$  əmsallarını hesablamaq üçün tənliklər almaq məqsədilə (1.4)-ü sol tərəfdən bazis atom orbitallarından birinə, məsələn  $\chi_p^*$ -ya vuraq və bütün üçölçülü fəza üzrə inteqrallayaq. Onda

$$\sum_q (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad (11.5)$$

alırıq. Burada

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q dv, \quad (11.6)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv \quad (11.7)$$

işarə edilmişdir.

(11.7) düsturu ilə təyin olunan  $S_{pq}$  kəmiyyətləri  $\chi_p$  və  $\chi_q$  atom orbitalları arasında örtmə inteqralları adlanırlar və onlar  $0 \leq S_{pq} \leq 1$  intervalında qiymətlər ala bilərlər.  $S_{pq} = 0$  olduqda  $\chi_p$  və  $\chi_q$  bir-birinə ortoqonal,  $S_{qq} = S_{pp} = 1$  olduqda isə  $\chi_p$  və  $\chi_q$  normallaşmış funksiyalar adlanırlar.

(11.5) kimi tənlik (11.1) xətti kombinasiyasına daxil edilmiş  $\chi_p$  bazis atom orbitallarının hər biri üçün yazıla bilər. Əgər bazis atom orbitallarının sayı  $m$  olarsa, onda  $\varepsilon_i$ -nin hər bir qiymətinə uyğun olan  $m$  sayda  $c_{qi}$  naməlum əmsallarını tapmaq üçün aşağıdakı tənliklər sistemi alınır:

$$\sum_{q=1}^m (H_{pq} - \varepsilon_r S_{pq}) c_{qi} = 0, \quad (p = 1, 2, \dots, m). \quad (11.8)$$

Göründüyü kimi, (11.8)  $c_{qi}$  məchullarına nəzərən xətti bircinsli tənliklər sistemidir:

$$\begin{aligned} (H_{11} - \varepsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \varepsilon S_{12})c_2 + \dots + (H_{1m} - \varepsilon S_{1m})c_m &= 0 \\ (H_{21} - \varepsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \varepsilon S_{22})c_2 + \dots + (H_{2m} - \varepsilon S_{2m})c_m &= 0 \end{aligned} \quad (11.9)$$

$$(H_{m1} - \varepsilon S_{m1})c_1 + (H_{m2} - \varepsilon S_{m2})c_2 + \dots + (H_{mm} - \varepsilon S_{mm})c_m = 0$$

Məlumdur ki, belə tənliklər sisteminin sıfırdan fərqli (trivial olmayan) həllinin olması üçün məchulların əmsallarından düzəldilmiş determinant sıfıra bərabər olmalıdır, yəni

$$\det(H_{pq} - \varepsilon_r S_{pq}) = 0 \quad (11.10)$$

və ya açıq şəkildə yazsaq

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} \dots H_{1m} - \varepsilon S_{1m} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} \dots H_{2m} - \varepsilon S_{2m} \\ \dots & \dots \\ H_{m1} - \varepsilon S_{m1} & H_{m2} - \varepsilon S_{m2} \dots H_{mm} - \varepsilon S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (11.11)$$

olar.

(11.10) və ya (11.11) determinantını açsaq  $\varepsilon$ -yə nəzərən  $m$  dərəcəli tənlik alınır:

$$\varepsilon^m + a_1 \varepsilon^{m-1} + a_2 \varepsilon^{m-2} + \dots + a_m = 0. \quad (11.12)$$

Bir-birinə ekvivalent olan (11.10)-(11.12) tənliklərinin hər biri (11.9) tənliklər sisteminin əsri və ya xarakteristik tənliyi adlanır. Bu anlayış səma mexanikasından götürülmüşdür. Belə ki, yüz illər, yəni əsrlər ərzində planetlərin hərəkətlərindəki dəyişiklikləri təyin edərkən səma mexanikasında (11.10)-(11.12)-yə oxşar olan tənliklər meydana çıxır.

(11.12) tənliyinin həllindən tapılan  $m$  sayda  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$  kökləri (11.1) molekulyar orbitallarına uyğun olan enerjilərin qiymətləridir və çox zaman orbital enerjilər adlanırlar. Bu  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$  enerjilərini uyğun miqyas gözlənilməklə simvolik olaraq üfqi düz xətt

parçaları kimi işarə edirlər və baxılan molekulun elektron enerjisi səviyyələri adlandırılır.

Maraqlıdır ki, (11.8)-də  $c_{qi}$  məchullarının  $\varepsilon_i$ -dən başqa bütün digər əmsallarının heç biri  $i$  indeksindən asılı deyildir. Ona görə də (11.12) tənliyini həll etməklə tapılan hər bir  $\varepsilon_i$  kökünün (11.9)-da yazaraq və alınan tənliklər sistemini məlum qaydalar üzrə həll edərək bu kökə uyğun olan  $c_{qi}$  əmsallar çoxluğu tapılır ki, həmin əmsalları da (11.1)-də yazmaqla  $\varepsilon_i$  kökünə uyğun olan  $u_i$  molekulyar orbitalı təyin olunur. Məhz bu mülahizəyə görə də (11.9)-(11.12) tənliklərində  $\varepsilon_i$ -də  $i$  indeksi yazılmamışdır.

Burada bir mühüm məsələni qeyd etmək lazımdır.  $\hat{H}$  operatoru ermit olduğundan (11.6)-ya əsasən  $H_{pq} = H_{qp}^*$  olduğu alınır. Doğrudan da

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q dv = \int \chi_p \hat{H}^* \chi_q^* dv = \left\{ \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q dv \right\}^* = H_{qp}^* \quad (11.13)$$

Bundan başqa (11.7)-dən

$$S_{pq} = S_{qp}^* \quad (11.14)$$

yazmaq olar. Əgər  $\chi_q$  bazis funksiyaları kompleks deyil, həqiqi fyunksiyalar olsa, (11.13) və (11.14) əvəzinə

$$H_{pq} = H_{qp}, \quad S_{pq} = S_{qp} \quad (11.15)$$

alırıq. Bu işə o deməkdir ki, (11.10) və ya (11.11) simmetrik determinantdır. Baxılan məsələ üçün bu amil çox mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, xarakteristik determinant simmetrik olduqda (11.2) əsri tənliyinin bütün kökləri həqiqi ədədlər olur (əks təqdirdə bu köklərin bəziləri xəyali ədədlər də ola bilər). Biz fərz edirik ki, (11.12) tənliyinin həllindən alınan  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$  kökləri  $\hat{H}$  Hamilton operatorunun ilk  $m$  sayda təqribi məxsusi qiymətləridir, yəni orbital enerjilərdir. Əgər bu köklərdən bəziləri xəyali ədədlər olsaydı bu fizika baxımından anlaşılmaq vəziyyət yaradardı.

Məlumdur ki, (11.9) tənliklər sistemində daxil olan  $c_{qi}$  məchulları sıfırdan fərqli olan ixtiyari sabit vuruq dəqiqliyi ilə təyin

olunur. Ona görə də bu sistemin həllindən  $c_{qi}$  məchullarının yalnız nisbətlerini tapmaq olur.  $c_{qi}$  məchullarının hər birinin ədədi qiymətini tapmaq üçün isə (11.1) kimi təyin olunan  $u_i$  molekulyar orbitallarının

$$\int u_i^* u_i dV = \int |u_i|^2 dV = \sum_{q,q'} c_{qi}^* c_{q'i} S_{qq'} = 1 \quad (11.16)$$

normallıq şərtindən istifadə olunur.

Aydındır ki, (11. 8)-(11.12) tənliklərini həll etmək üçün (11.6) və (11.7) kimi təyin olunan  $H_{pq}$  və  $S_{pq}$  matris elementlərinin ədədi qiymətlərini bilmək lazımdır. Lakin (11.3) kimi təyin olunan  $\hat{H}$  operatorunun aşkar ifadəsi məlum olmadığı üçün,  $\chi_q$  bazis atom orbitallarının ifadəsi məlum olsa belə,  $H_{pq}$  matris elementlərinin ədədi qiymətlərini hesablamaq qeyri-mümkündür. Ona görə də sadə MO LCAO metodunda  $H_{pq}$  matris elementlərini bilavasitə hesablamaıyib müxtəlif təcrübi və nəzəri faktları nəzərə alan malahizələrə əsaslanaraq qiymətləndirirlər. Məhz bu da sadə MO LCAO metodunun müxtəlif variantları olan bir sıra yarımempirik metodların yaranmasına səbəb olmuşdur.

## § 12. Volsberq-Helmhols metodu

Molekulların kvantmexaniki hesablanması zamanı meydana çıxan çoxmərkəzli inteqrallar üçün bəzən Malliken yaxınlaşmasından istifadə edilir. Bu yaxınlaşmanı Malliken əvvəlcə aşağıdakı postulat şəklində təklif etmişdir: iki  $A$  və  $B$  mərkəzləri arasındakı və onların yaxınlığındakı fəza oblastını tutan və bu mərkəzlər arasındakı orta nöqtəyə nəzərən simmetrik olan ixtiyari  $f$  funksiyası üçün aşağıdakı münasibət doğrudur:

$$\int f \varphi_A \varphi_B d\tau \approx \frac{1}{2} S_{AB} \{ \int f \varphi_A \varphi_A d\tau + \int f \varphi_B \varphi_B d\tau \} \quad (12.1)$$

Burada  $\varphi_A$  və  $\varphi_B$  -  $A$  və  $B$  atomlarının atom orbitalları,  $S_{AB}$  isə bu atom orbitalları arasında örtmə inteqrallarıdır.



(12.1) yaxınlaşmasına əsasən nəzərdə tutulur ki, ümumiyyətlə,

$$\varphi_A \varphi_B \approx \frac{1}{2} S_{AB} (\varphi_A \varphi_A + \varphi_B \varphi_B) \quad (12.2)$$

yazmaq olar.

(12.2) ifadəsini Rudenberg aşağıdakı kimi əsaslandırılmışdır. Məlumdur ki,  $A$  atomuna aid olan ixtiyari  $\varphi_\mu^A$  bazis atom orbitalını  $B$  atomunun tam sistem əmələ gətirən  $\varphi_\mu^B$  bazis atom orbitalları üzrə sıraya ayırmaq olar:

$$\varphi_\mu^A = \sum_\nu S_{\nu\mu}^{AB} \varphi_\nu^B \quad (12.3)$$

Eyni qayda ilə  $\varphi_\nu^B$  atom orbitalını  $A$  atomunun tam sistem əmələ gətirən  $\varphi_\mu^A$  bazis atom orbitalları üzrə sıraya ayırmaq olar:

$$\varphi_\nu^B = \sum_\mu S_{\mu\nu}^{AB} \varphi_\mu^A \quad (12.4)$$

Onda (12.3) və (12.4)-ə əsasən atom orbitallarının  $\varphi_\mu^A \cdot \varphi_\nu^B$  hasilii üçün

$$\begin{aligned} \varphi_\mu^A \varphi_\nu^B &= \sum_\lambda \varphi_\mu^A S_{\lambda\nu}^{AB} \varphi_\lambda^A = \sum_\tau \varphi_\nu^B S_{\tau\mu}^{AB} \varphi_\tau^B = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \sum_\lambda \varphi_\mu^A S_{\lambda\nu}^{AB} \varphi_\lambda^A + \sum_\tau \varphi_\nu^B S_{\tau\mu}^{AB} \varphi_\tau^B \right] \end{aligned} \quad (12.5)$$

ifadəsini yazmaq olar. Göründüyü kimi, (12.2) Malliken yaxınlaşması (12.5)-dən qeyri-diaqonal elementləri sıfıra bərabər etməklə alınır.

Belə fərz olunur ki, bəzi ikimərkəzli matris elementlərini (12.2)-yə əsasən

$$M_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \cdot \frac{1}{2} (M_{\mu\mu} + M_{\nu\nu}) \quad (12.6)$$

kimi yazmaq olar. Çoxlu sayda hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, karbohidrogen molekulları üçün ikimərkəzli matris elementlərini (12.6) ilə hesablayarkən  $K_{\mu\nu}$  əmsalının qiyməti 1-ə yaxın olur.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, (11.8)-(11.12) tənliklərini həll etmək üçün bu tənliklərə daxil olan  $H_{pq}$  matris elementlərini müxtəlif təcrübi faktlara və nəzəri mülahizələrə əsasən qiymətləndirmək lazım gəlir. Belə qiymətləndirmə üsullarından biri (12.6) yaxınlaşmasına

uyğun olub, Volsberq-Helmhols (VH) metodunun əsasını təşkil edir. Bu metoda görə (11.8)-(11.12) tənliklərinə daxil olan (11.6)  $H_{pq}$  matris elementləri aşağıdakı kimi yazılır:

$$H_{pq} = \frac{1}{2} k S_{pq} (H_{pp} + H_{qq}). \quad (12.7)$$

Burada  $S_{pq}$ - (7) kimi təyin olunan ötmə inteqralları,  $k$ -təcrübə ilə müqayisədən və ya hər hansı bir fiziki mülahizə əsasında təyin olunan əmsal,  $H_{qq}$  isə uyğun atomun valent halının ionlaşma potensialına bərabər götürülən mənfi işarəli kəmiyyətlərdir. Bir sıra atomlar üçün bəzi valent hallarının ionlaşma potensiallarının uyğun elmi ədəbiyyatdan götürülmüş qiymətləri 12.1 cədvəlində verilmişdir.

Beləliklə, aydın olur ki, sadə MO LCAO metodunda (12.7) VH yaxınlaşmasından istifadə etdikdə yalnız  $S_{pq}$  bir və ikimərkəzli ötmə inteqralları qalır. Müasir dövrdə molekul fizikasında ən məqbul bazis funksiyaları hesab olunan Sleyter atom orbitalları daxil olan  $S_{pq}$  ötmə inteqrallarını isə kompüter vasitəsilə tələb olunan dəqiqliklə hesablamağa imkan verən ümumi analitik ifadələr vardır. Bu isə o deməkdir ki, Sleyter funksiyaları bazisində VH metodunu prinsipcə istənilən molekula tətbiq etmək və sadə MO LCAO metodu çərçivəsində heç olmasa keyfiyyətcə yararlı olan müəyyən nəticələr əldə etmək olar.

Cədvəl 12.1

Bir sıra atomlar üçün bəzi valent hallarının ionlaşma potensialları

$$1\text{eV} = 3,6749 \cdot 10^{-2} \text{ a.v.}$$

Atom	Valent halı	İonlaşma potensialı, eV	Atom	Valent halı	İonlaşma potensialı, eV
<i>H</i>	<i>s</i>	13,60	<i>Al</i>	<i>spp</i>	<i>s</i> 12,27 <i>p</i> 6,47
				<i>ppp</i>	6,50
<i>Li</i>	<i>s</i>	5,39			
	<i>p</i>	3,54			
<i>Be</i>	<i>sp</i>	$\sigma$ 9,92 $\pi$ 5,96	<i>Si</i>	<i>sppp</i>	<i>s</i> 17,31 <i>p</i> 9,19

B	$spp$	$s$ 14,91 $p$ 8,42	P	$s^2 ppp$ $sp^2 pp$	10,73 $s$ 20,30 $p$ 12,49
C	$sppp$	$s$ 21,01 $p$ 11,27			
N	$s^2 ppp$ $sp^2 pp$	13,94 $s$ 26,92 $p$ 14,42	S	$s^2 p^2 pp$ $sp^2 p^2 p$	12,39 $s$ 20,08 $p$ 13,32
O	$s^2 p^2 pp$ $sp^2 p^2 p$	17,28 $s$ 36,07 $p$ 18,53	Cl	$s^2 p^2 p^2 p$ $sp^2 p^2 p^2$	15,03 24,02
F	$s^2 p^2 p^2 p$ $sp^2 p^2 p^2$	20,86 38,24			
Na	$s$ $p$	5,14 3,04			
Mg	$sp$ $pp$	$s$ 8,96 $p$ 4,52 5,65			

### § 13. Hückel metodu

§ 11-də ümumi şəkildə şərh olunan sadə MO LCAO metodunun əsas xüsusiyyəti lokallaşmamış molekulyar orbitalların qurulması olduğundan olefinlərin və aromatik birləşmələrin molekullarına bu metodu tətbiq etmək daha yararlı olur. Doymamış (qoşma) karbohidrogen molekullarında  $\pi$ -elektronlar daha mobil (mütəhərrik) olduqlarına görə həmin molekulların bir sıra mühüm xassələri məhz bu elektronların hərəkəti ilə bilavasitə əlaqədardır. Belə fərz olunur ki, qoşma karbohidrogen molekullarında  $\sigma$ -elektronlar, atomların daxili təbəqələrindəki elektronlar və atomların nüvələri baxılan molekulun «gövdəsini» təşkil edir,  $\pi$ -elektronlar isə bu gövdənin yaratdığı müəyyən effektiv xarici sahədə hərəkət edirlər. Sıfırıncı yaxınlaşmada belə hesab etmək olar ki,  $\pi$ -

elektronlar gövdənin yaratdığı effektiv sahədə bir-birindən asılı olmayaraq hərəkət edirlər. Bu, sərbəst  $\pi$ -elektronlar modeli adlanır. Beləliklə, sərbəst  $\pi$ -elektronlar modelinə görə baxılan qoşma karbohidrogen molekulu üçün  $\pi$ -elektronlu Hamilton operatoru

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^k \hat{H}_{ef}(\mu) = \sum_{\mu=1}^k \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + U_{ef}(\mu) \right] \quad (13.1)$$

kimi yazıla bilər. Burada  $k$ -baxılan molekuldakı  $\pi$ -elektronların sayı,

$$\hat{H}_{ef}(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + U_{ef}(\mu) \quad (13.2)$$

isə  $\mu$ -cü  $\pi$ -elektron üçün birelektronlu effektiv Hamilton operatorudur.

Onda doymamış karbohidrogen molekulu üçün  $\pi$ -elektronlu Şredinger tənliyi

$$\hat{H}\Psi(1,2,\dots,k) = E\Psi(1,2,\dots,k) \quad (13.3)$$

kimi yazıla bilər. Burada  $\Psi(1,2,\dots,k)$  -molekulun  $\pi$ -elektronlu dalğa funksiyasıdır və  $\pi$ -elektronların  $3k$  sayda koordinatları, sadəlik naminə,  $1,2,\dots,k$  kimi işarə edilmişdir.

Sərbəst  $\pi$ -elektronlar modelindən istifadə etdikdə (13.3) tənliyinin həlli, kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən,

$$\Psi(1,2,\dots,k) = \prod_{\mu=1}^k \varphi_{\mu}(\mu) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_k(k), \quad (13.4)$$

$$E = \sum_{\mu=1}^k \varepsilon_{\mu} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_k \quad (13.5)$$

kimi axtarılabilir. Burada  $\varphi_i(i)$  və  $\varepsilon_i$  - $i$ -ci  $\pi$ -elektronun, uyğun olaraq, molekulyar orbitalı və enerjisidir.

(13.1), (13.4) və (13.5)-i (13.3)-də nəzərə alsaq,  $k$  sayda  $\pi$ -elektronu olan molekul üçün Şredinger tənliyi hər biri 1 dənə  $\pi$ -elektrona aid olan  $k$  sayda birelektronlu Şredinger tənliklərinə ayrılır:

$$\hat{H}_{ef}(i)\varphi_i(i) = \varepsilon_i\varphi_i(i), \quad (i = \overline{1,k}). \quad (13.6)$$

$k$  sayda bu tənliklər formaca bir-birinə oxşar olduğu üçün onların hamısının əvəzinə yalnız bir dənə

$$\hat{H}_{ef} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (13.7)$$

kimi  $\pi$ -elektronlu Şredinger tənliyini nəzərdən keçirməklə kifayətlənmək olar.

Göründüyü kimi, (13.7) tənliyi (11.2) tənliyinə oxşardır. Lakin, buna baxmayaraq, bu iki tənlik mahiyyətə bir-birindən fərqlənir. Belə ki, (13.7)-yə daxil olan  $\varphi_i$  funksiyaları doymamış karbohidrogen molekulunda  $\pi$ -elektronların molekulyar orbitalleridir və MO LCAO yaxınlaşmasına görə bu molekulda olan karbon atomlarının yalnız  $2p_z$ -atom orbitallarının (11.1)-ə oxşar xətti kombinasiyası şəklində götürülməlidirlər:

$$\varphi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q(2p_z) \quad (13.8)$$

Onda bu xətti kombinasiyadakı  $c_{qi}$  naməlum əmsallarını tapmaq üçün (11.8)-(11.11)-ə oxşar tənlikləri həll etmək və deməli, yenə də (11.6) və (11.7) kimi təyin olunan  $H_{pq}$  və  $S_{pq}$  matris elementlərinin ədədi qiymətlərini bilmək lazım gəlir. Bu matris elementlərinin hesablanması ilə əlaqədar olan riyazi çətinliklərlə qarşılaşmamaq məqsədilə 1933-cü ildə Hükkel onları qiymətləndirmək üçün aşağıdakı qaydaları təklif etmişdir:

1.  $\chi_q$  bazis atom orbitallarını həmişə normalanmış funksiyalar kimi götürmək mümkün olduğundan (11.7)-də

$$S_{qq} = \int \chi_q^* \chi_q dv = 1 \quad (13.9)$$

yazmaq olar.  $q \neq p$  olan bütün hallarda, hətta bir-birinə qonşu olan karbon atomları üçün də örtmə inteqrallarını sıfıra bərabər götürmək lazımdır:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv = 0, \quad p \neq q \quad (13.10)$$

2. Baxılan doymamış karbohidrogen molekulundakı bütün karbon atomları üçün

$$H_{pp} = \int \chi_p^* \hat{H}_{ef} \chi_p dv \quad (13.11)$$

matris elementləri eyni hesab oluna bilər. Mənfi işarəli olan bu  $H_{pp}$  kəmiyyətləri  $\alpha$  ilə işarə olunur ( $H_{pp} = \alpha$ ) və Kulon inteqralları adlanırlar.

3. Molekulda bir-biri ilə kimyəvi rabitədə iştirak edən iki qonşu  $p$  və  $q$  karbon atomları üçün  $H_{pq}$  matris elementləri eyni hesab edilir və  $\beta$  ilə işarə olunur:

$$\beta = H_{p \rightarrow q} = \int \chi_p^* \hat{H}_{ef} \chi_q dv. \quad (13.12)$$

Burada  $p \rightarrow q$  işarəsi baxılan molekulda  $p$  və  $q$  saylı karbon atomlarının bir-birinə qonşu olduğunu göstərir.

Molekulda bir-biri ilə qonşu olmayan karbon atomları üçün isə  $H_{pq} = 0$  götürülməlidir.

(13.12) kimi təyin olunan  $\beta$  kəmiyyətləri rezonans inteqralları adlanırlar və § 11- də göstərildiyi kimi, onlar üçün  $H_{pq} = H_{qp}^*$  şərti ödənilir.

$H_{pq}$  və  $S_{pq}$  matris elementlərini Hückelin təklif etdiyi sadələşmələr əsasında təyin etdikdə  $k$  sayda karbon atomu daxil olan və heteroatomları olmayan doymamış karbohidrogen molekulu üçün  $\pi$ -elektronlu yaxınlaşmada yazılmış (11.8)–(11.11) tənlikləri xeyli sadələşir. Belə ki, məsələn,  $\pi$ -elektronlu yaxınlaşmada (11.8) tənliklər sistemi

$$(\alpha - \varepsilon)c_q + \sum_{p \rightarrow q} \beta c_p = 0 \quad (13.13)$$

şəklinə düşür. Burada

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \quad (13.14)$$

işarə etsək, sadə Hückel metodunun tənliklər sistemini alarıq:

$$xc_q + \sum_{p \rightarrow q} c_p = 0, \quad (p = \overline{1, k}). \quad (13.15)$$

Aydındır ki, (13.15) tənliklər sisteminin xarakteristik tənliyi də (11.11)-ə nisbətən xeyli sadələşir və  $x$ -ə nəzərən  $k$  dərəcəli (11.12) tipli tənlik olur. Bu tənliyin həllindən tapılan  $x_1, x_2, \dots, x_k$  köklərini (13.14)-də nəzərə alaraq hər bir  $x_i$ -yə uyğun

$$\varepsilon_i = \alpha - \beta x_i \quad (13.16)$$

enerjisini tapırıq. Deməli,  $\varepsilon_i$  kəmiyyəti  $u_i$  molekulyar orbitalı ilə təsvir olunan  $\pi$ -elektronun orbital enerjisidir.  $\varepsilon_i$  enerjilərinin toplusu isə baxılan molekulun  $\pi$ -elektron səviyyələri adlanır.

Hər bir  $x_i$  kökünü (13.13)-də yazaraq və alınan xətti bircinsli tənliklər sistemini həll edərək uyğun  $c_{qi}$  əmsallar çoxluğunu tapmaq olar. Bu  $c_{qi}$  əmsallar çoxluğunu isə (13.8)-də yazmaqla  $\varepsilon_i$  enerji səviyyəsinə uyğun olan  $\varphi_i$   $\pi$ -molekulyar orbitalı tapılır:

$$\varepsilon_i \rightarrow \varphi_i = \sum_{q=1}^k c_{qi} \chi_{iq} \quad (13.17)$$

Qeyd edək ki, baxılan molekulun tam  $\pi$ -elektron enerjisinin (13.5)-ə uyğun olaraq (13.16) orbital enerjilərinin cəmi şəklində

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (13.18)$$

kimi göstərilməsi düz deyildir (Burada cəmləmə elektron olan  $\varphi_i$  molekulyar orbitalları üzrə aparılır,  $n_i$  isə  $\varphi_i$  molekulyar orbitalında yerləşən elektronların sayıdır). Belə ki, molekulyar orbitallar metodunda tam elektron enerjisi orbital enerjilərin cəminə bərabər deyildir; bu cəmdən elektronlar arasında Kulon itələmə enerjisi çıxılmalı və nüvələr arasında Kulon itələmə enerjisi isə həmin cəmə əlavə olunmalıdır. Lakin belə fərz olunur ki, sadə MO LCAO metodunda molekulun tam elektron enerjisi ilə orbital enerjilərin cəmi bir-birinə bərabər deyildirsə də, bu kəmiyyətlər arasında heç olmasa müəyyən korelyasiya vardır. Məhz bu səbəbdən də molekul üçün Hückel metoduna görə hesablanmış  $\pi$ -elektron enerjilərinin (13.18) cəmi bir çox hallarda faydalı kəmiyyət olur.

(13.13) Hückel tənliklərinə daxil olan  $\alpha$  və  $\beta$  kəmiyyətləri Hückel parametrləri adlanırlar və onların hər ikisi mənfi işarəlidir. Təyininə görəndüyü kimi,  $\alpha$  kəmiyyəti izolə olunmuş karbon atomunda elektronun enerjisini xarakterizə edir (bax:(13.11)). Rezonans inteqralı  $\beta$  isə nüvələrin  $\sigma$ -elektronlar tərəfindən

ekranlanmış sahəsində  $\chi_p \chi_q$  sıxlığı ilə paylanmış elektron yükünün enerjisinə təqribən bərabər olan kəmiyyətdir (bax: (13.12)).

$\alpha$  və  $\beta$  parametrləri bilavasitə hesablanmır və müəyyən mülahizələr əsasında təcrübi faktlarla müqayisə nəticəsində qiymətləndirilir. Lakin praktikada adətən  $\alpha$  və  $\beta$ -nin benzol molekulu üçün tapılmış ədədi qiymətlərindən istifadə edilir:  $\alpha = -194 \text{ kkal/mol}$ ,  $\beta = -18 \text{ kkal/mol}$ .

Yuxarıda Hückel metodunu şərh edərkən belə hesab olunurdu ki, baxılan doymamış (qoşma) karbohidrogen molekuluna yalnız karbon atomları daxildir (Hückel metodunda hidrogen atomları nəzərə alınmır). Lakin bir sıra üzvü birləşmələrin doymamış molekullarında karbon atomlarından başqa digər atomlar (heteroatomlar) da iştirak edir (məsələn, oksigen, azot və s.). Belə sistemlərdə heteroatomlar üçün Kulon və rezonans inteqrallarının qiymətləri  $\alpha$  və  $\beta$  Hückel parametrlərindən fərqli olmalıdır. X heteroatomu üçün  $\alpha_X$  və  $\beta_{C-X}$  inteqralları adətən  $\alpha$  və  $\beta$  kəmiyyətlərinin benzol molekuluna aid olan və Hückel parametrlərinin standart qiymətləri hesab olunan  $\alpha_C$  və  $\beta_{C-C}$  ilə aşağıdakı kimi ifadə olunurlar:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{C-C}, \quad (13.19)$$

$$\beta_{C-X} = k_{C-X} \beta_{C-C}, \quad (13.20)$$

$$\beta_{X_1-X_2} = k_{X_1-X_2} \beta_{C-C}. \quad (13.21)$$

Bu ifadələri keyfiyyətcə əsaslandırmaq üçün aşağıdakı mülahizələrdən istifadə edirlər. Kulon inteqralı elektronun nüvə tərəfindən cəzb olunmasını kəmiyyətcə xarakterizə edir. Belə ki, bu cazibə güclü olduqca Kulon inteqrallarının da mütləq qiyməti böyük olur. Elektron və atom arasında cazibə qüvvəsi isə bu atomun elektromənfiliyi ilə təyin olunur. Doymamış karbohidrogen molekullarına adətən X heteroatomu kimi daxil olan N, O, F, Cl və s. atomların elektromənfiliyi karbon atomunununkuna nisbətən daha böyük olduğundan



$$|\alpha_X| > |\alpha_C|, \alpha_X < \alpha_C \quad (13.22)$$

şerti ödənilir. Ona görə də Ueland və Polinq  $\alpha_X$  üçün (13.19) ifadəsini təklif etmişlər.  $\alpha_C$  və  $\beta_{C-X}$  kəmiyyətləri mənfəi işarəli olduğundan (13.22) şərtinin ödənməsi üçün  $h_X > 0$  olmalıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki,  $h_X$ ,  $k_{C-X}$  və  $k_{X_1-X_2}$  parametrləri üçün müəyyən ədədi qiymətlər tapmaq çətindir. Bunun səbəbi isə ondan ibarətdir ki, Hükkel parametrləri onları qiymətləndirmək üçün hansı növ təcrübi faktlardan istifadə edilməsindən asılıdır. Lakin çoxlu sayda hesablamalar əsasında müəyyən edilmişdir ki,  $h_X$  və  $k_{C-X}$  üçün 13.1 cədvəlindəki qiymətlərdən istifadə etmək olar.

$h_X$ ,  $k_{C-X}$  və  $k_{X_1-X_2}$  kəmiyyətlərini bilərək (13.19), (13.20) və (13.21)-ə əsasən  $\alpha_X$ ,  $\beta_{C-X}$  və  $\beta_{X_1-X_2}$  tapılır və sonra yuxarıda təsvir olunan qayda üzrə Hükkel metodunu tətbiq etməklə (13.17)-dəki əmsallar hesablanır.

Hükkel metodu kobud yaxınlaşmalara əsaslandığından onun tətbiqi zamanı yaranan xətalara əvvəlcədən qiymətləndirmək qeyri-mümkündür. Əgər molekulda karbon atomlarının hamısı üçün həndəsi əhatə eynidirsə, yalnız və yalnız bu halda  $\beta$  parametrini bu molekul üçün eyni hesab etmək olar. Lakin bu şərt heç də həmişə ödənmir və bundan başqa, bir molekul üçün olan  $\beta$  parametrini digər növ molekula da aid etmək olmaz. Başqa sözlə, müəyyən bir sinif birləşmələr üçün qənaətbəxş sayılan Hükkel parametrlərini digər siniflərdən olan birləşmələr üçün də qeyd-şərtsiz istifadə etmək düzgün deyildir. Hükkel metodunun tətbiqi nəticəsində yaxşı olmayan nəticələrin alınmasının əsas səbəbi məhz bu amilin nəzərə alınmamasıdır.

Hückel metodunu tətbiq edərkən bəzi heteroatomlar  
üçün parametrlərin qiymətləri

Atom, X	Kulon inteqralı, $h_X$	Rabitə inteqralı, $k_{C-X}$
Bor	$h_B = -1$	$k_{C-B} = 0,7$
Karbon		
a) uzunluğu $1,47 \text{ \AA}$ olan sadə $sp^2 - sp^2$ rabitə		$k_{C-C} = 0,9$
b) uzunluğu $1,40 \text{ \AA}$ -ə yaxın olan sadə «artomatik» rabitə		$k_{C-C} = 1$
c) uzunluğu $1,34 \text{ \AA}$ -ə yaxın olan ikiqat rabitə		$k_{C=C} = 1,1$
Azot	$h_N = 0,5$ $h_{N^+} = 1,5$ $h_{N^+} = 2$	$k_{C-N} = 0,8$ $k_{C-N} = 1$ $k_{N-O} = 0,7$
Oksigen	$h_O = 1$ $h_O = 2$ $h_{O^+} = 2,5$	$k_{C-O} = 0,8$ $k_{C=O} = 1$
Ftor	$h_F = 3$	$k_{C-F} = 0,7$
Xlor	$h_{Cl} = 2$	$k_{C-Cl} = 0,4$
Brom	$h_{Br} = 1,5$	$k_{C-Br} = 0,3$
Metil ( $\equiv C - Y - Z$ )	$h_C = -0,1$ $h_Z = -0,5$	$k_{C-Y} = 0,8$ $k_{Y-Z} = 3$
Metil ( $\equiv C - CH_3$ )	$h_C = -0,5$	$k_{C-CH_3} = 0$
Metil ( $\equiv C - X$ )	$h_X = 2$	$k_{C-X} = 0,7$

Daha ciddi səhvlər Hükkel metodunu ionlara tətbiq etdikdə meydana çıxır. Çünki belə sistemlər üçün Hükkel metodunun əsas fərziyyələrindən biri olan «nüvələrarası və elektronlararası itələmələr bir-birini kompensasiya edir» mülahizəsi aşkar şəkildə aydındır ki, özünü doğrultmur. Ona görə də bu cür sistemlər üçün Hükkel metodundan son dərəcə ehtiyatla istifadə etmək olar.

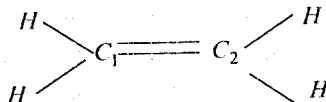
Ümumiyyətlə, belə nəticəyə gəlmişlər ki, Hükkel metodu az və ya çox dərəcədə qənaətbəxş sayıla bilən kəmiyyət nəticələri almaq üçün praktik olaraq yararsızdır və Hükkel parametrləri üçün müəyyən «optimal qiymətlər» tapmaq məqsədilə göstərilən cəhdlər mənasız olub, boş yerə kompüter vaxtı və kağız sərf etməkdən başqa bir şey deyildir. Lakin, eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, Hükkel metodu heç də ilk baxışdan göründüyü qədər də pis və yararsız deyildir. Bu metodun diqqəti cəlb edən əsas yaxşı cəhəti onu tətbiq etməklə bir çox kimyəvi faktları keyfiyyətə, bəzən isə hətta qismən kəmiyyətə asanlıqla şərh etməyin mümkün olmasıdır. Məsələn, Hükkel metodunun köməyi ilə üzvü kimyanın keyfiyyətə ümumi nəzəriyyəsinin qurulması bu elm sahəsinin inkişafında tarixi bir mərhələ kimi mühüm rol oynamışdır. Sonralar üzvü kimyada nisbətən dəqiq nəticələr almaq üçün daha ciddi xarakterə malik olan yaxınlaşmalardan istifadə olunmuşdur.

Hükkel metodunu qoşma rabitələri olan istənilən molekula tətbiq etmək olar. Lakin böyük molekullara Hükkel metodunun tətbiqi prinsiplial çətinliklərlə əlaqədar olmasa da, böyük hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşır. Çünki belə molekullar üçün (13.15) tənliklər sistemindəki tənliklərin sayı və deməli, bu sistemin xarakteristik determinantının tərtibi xeyli böyük olur və buna müvafiq olaraq da xarakteristik tənliyin həll edilməsi çox çətinidir. Lakin müasir kompüterlərdən və eyni zamanda baxılan molekulun fərdi simmetriya xassələrindən istifadə etməklə bu çətinlik qismən də olsa aradan qaldırıla bilər və Hükkel metodu bu gün də özünəməxsus əhəmiyyətini itirməmişdir.

## § 14. Hückel metodunun tətbiqinə aid misallar

İndi isə Hückel metodunun tətbiqinə aid bəzi misallara baxaq.

1. Etilen  $C_2H_4$  molekulu. Hückel metodunun tətbiq edilə biləcəyi molekulardan ən sadəsi  $C_2H_4$  etilen molekuludur. Bu molekulda iki dənə  $\pi$ -elektron  $C_1$  və  $C_2$  karbon atomları arasında  $\pi$ -rabitə əmələ gətirir:



Bu molekul üçün Hückel metodunun (13.15) tənliklər sistemi aşağıdakı kimi olar:

$$q=1, \quad xc_1 + c_2 = 0 \quad (14.1)$$

$$q=2, \quad c_1 + xc_2 = 0$$

14.1 xətti bircinsli cəbri tənliklər sisteminin xarakteristik tənliyini yazmaq üçün  $c_i$  məchullarının ( $c_i$  məchulları ilə baxılan solekulda  $C_i$  karbon atomlarını bir-biri ilə qarışiq salmaq lazım deyil) əmsallarından düzəldilmiş determinant sıfra bərabər götürülməlidir:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (14.2)$$

Bu determinantı açaraq alınan

$$x^2 - 1 = 0 \quad (14.3)$$

tənliyini həll edərək

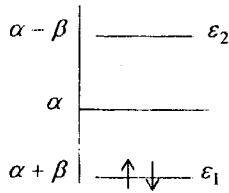
$$x_1 = -1, \quad x_2 = 1 \quad (14.4)$$

köklərini tapırıq. Onda etilen molekulunda  $\pi$ -elektronların enerji səviyyələri üçün (13.16)-ya əsasən

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta, \quad (14.5)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

alırıq. Bu enerji səviyyələri və  $\pi$ -elektronların həmin səviyyələrdə qurma prinsipinə əsasən yerləşdirilməsi sxematik olaraq 14.1 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil 14.1. Etilen molekulunun  $\pi$ -elektron enerji səviyyələrinin sxemi

İndi isə  $\varepsilon_1$  və  $\varepsilon_2$  səviyyələrinə uyğun olan  $\varphi_1$  və  $\varphi_2$   $\pi$ -molekulyar orbitalları tapaq. Bu məqsədlə (14.1)-də əvvəlcə  $x_1 = -1$  yazaq. Onda  $c_1 = c_2$  alırıq. Bu münasibəti (13.17)-də nəzərə alsaq

$$\varphi_1 = c_1(\chi_1 + \chi_2) \quad (14.6)$$

olar. Burada  $c_1$  naməlum əmsal  $\varphi_1$  molekulyar orbitalının normalılıq şərtindən tapılır:

$$1 = \int |\varphi_1|^2 dv = c_1^2 \int (\chi_1 + \chi_2)^2 dv = 2c_1^2, \quad c_1^2 = \frac{1}{2}, \quad c_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Burada Hükkelin (13.9) və (13.10) sadələşmələri nəzərə alınmışdır.

Dalğa funksiyanının işarəsi ixtiyari seçilə bildiyindən  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  götürmək olar. Onda  $\varepsilon_1$  enerji səviyyəsinə uyğun olan molekulyar orbital üçün (14.6)-ya əsasən

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2), \quad \varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad (14.7)$$

ifadəsini alırıq. Sonra isə (14.1)-də  $x_2 = 1$  yazaraq  $c_1 = -c_2$ , (13.17)-yə əsasən

$$\varphi_2 = c_1(\chi_1 - \chi_2) \quad (14.8)$$

olduğunu tapırıq. Burada  $c_1$  naməlum əmsal  $\varphi_2$  molekulyar orbitalının normalılıq şərtindən yuxarıdakı qayda üzrə hesablanır:

$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Beləliklə,  $\varepsilon_2$  enerji səviyyəsinə uyğun olan molekulyar orbital üçün (14.8)-ə əsasən

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2), \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad (14.9)$$

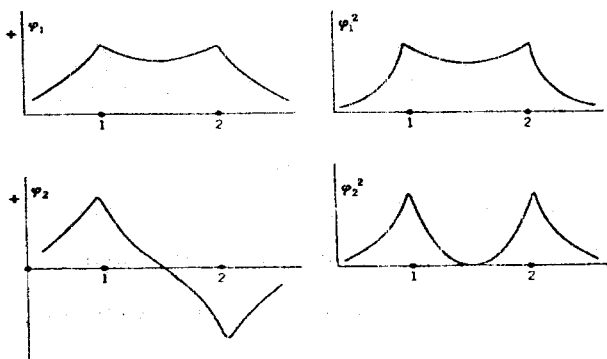
ifadəsini tapmış oluruq.

Beləliklə, Hückel metoduna əsasən etilən molekulunun  $\pi$ -enerji səviyyələri və  $\pi$ -molekulyar orbitalları (14.7) və (14.9) kimi təyin olunurlar. Rezonans inteqralı  $\beta$  mənfi işarəli olub, qonşu nüvələrin  $\sigma$ -elektronlar tərəfindən ekranlanmış sahəsində  $\chi_q \chi_p$  sıxlığı ilə paylanmış elektron yükünün enerjisinə təqribən bərabər olan kəmiyyətdir. Ona görə də (14.7)-dən görüldüyü kimi,  $\varphi_1$  molekulyar orbitalı elektronun izolə olunmuş karbon atomundakı enerjisinə (Hückel yaxınlaşmasında  $\alpha$  kəmiyyətinə) nisbətən aşağı enerji halına uyğun gəlir ( $\varepsilon_1 = \alpha + \beta < \alpha$ ) və deməli, o, rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitaldir.  $\varphi_2$  isə rabitəni zəiflədən molekulyar orbitaldir. Çünki, (14.9)-dan görüldüyü kimi, o, elektronun izolə olunmuş karbon atomundakı enerjisindən daha yüksək olan enerjiyə uyğun gəlir ( $\alpha < \alpha - \beta = \varepsilon_2$ ). Deməli, etilən molekulu üçün

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta < \alpha < \alpha - \beta = \varepsilon_2 \quad (14.10)$$

münasibəti ödəyir.

Etilən molekulunun  $\varphi_1$  və  $\varphi_2$  molekulyar orbitalları və onların kvadratları  $\varphi_1^2$  və  $\varphi_2^2$  14.2 şəklində sxematik olaraq qrafik təsvir edilmişdir. Bu qrafikdən görünür ki,  $\varphi_1$  və  $\varphi_2$  molekulyar orbitalları və həm də onların



kvadratları arasında kəskin fərq vardır. Belə ki, karbon atomları arasındakı fəzanın ortasında  $\varphi_2$  və  $\varphi_2^2$  sifra bərabərdir, yəni rabitənin ortasında  $\pi$ -elektron yoxdur. Bu isə yuxarıda qeyd olunan belə bir fikrə tam uyğun gəlir ki,  $\varphi_2$  molekulyar orbitalı kimyəvi rabitənin yaranmasında iştirak edə bilməz.  $\varphi_2$ -dən fərqli olaraq  $\varphi_1$  molekulyar orbitalının özü və onun kvadratı (yəni,  $\varphi_1$ -ə uyğun elektron sıxlığı) rabitənin ortasında xeyli böyük qiymətə malikdir və deməli,  $\varphi_1$  molekulyar orbitalı rabitə əmələ gətirəndir.

Etilen molekulundakı iki dənə  $\pi$ -elektron əsas halda ən aşağı enerji səviyyəsində yerləşdiyindən bu halda (13.18)-ə əsasən tam  $\pi$ -elektron enerjisi

$$E = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 2\beta \quad (14.11)$$

olar. Həyəcanlanma nəticəsində bir və ya iki elektron  $\varphi_2$  molekulyar orbitalına uyğun olan  $\varepsilon_2$  enerji səviyyəsinə keçə bildiyindən etilen molekulunun

$$E_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 2\alpha \quad (14.12)$$

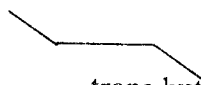
$$E_2 = 2\varepsilon_2 = 2\alpha - 2\beta \quad (14.13)$$

enerjilərinə malik daha iki halı mövcud ola bilər.

2. Butadien  $C_4H_6$  molekulu. Məlumdur ki, butadien molekulunun

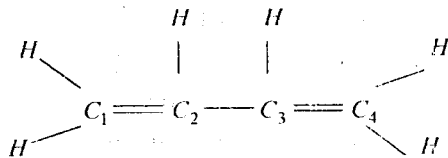


sis-butadien



trans-butadien

kimi iki izomeri vardır. Lakin Hückel metodu bu izomerləri bir-birindən fərqləndirəcək qədər dəqiq deyildir. Çünki, mahiyyətinə görə bu metod topoloji metoddur, yəni o, kimyəvi rabitə əmələ gətirən atomların dəqiq həndəsi yerləşməsini deyil, yalnız ardıcılığını nəzərə ala bilər. Butadien molekulunda karbon atomlarını aşağıdakı kimi nömrələyək (qeyd edək ki, bu nömrələmə qaydası son nəticələrə təsir etmədiyi üçün ixtiyari ola bilər):



Bu molekulda 4 dənə  $\pi$ -elektron vardır və onun üçün (13.15) tənliklər sistemi aşağıdakı kimi olar:

$$\begin{array}{l|l} q=1 & xc_1 + c_2 = 0 \\ q=2 & c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ q=3 & c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\ q=4 & c_3 + xc_4 = 0 \end{array} \quad (14.14)$$

(14.14) xətti bircinsli tənliklər sisteminin xarakteristik tənliyi

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (14.15)$$

olar. Məlum qaydalara əsasən determinantı açsaq (14.15) tənliyi

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (14.16)$$

şəklinə düşər. Bu tənliyin kökləri isə

$$x_1 = -\sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}} = -1,618$$

$$x_2 = -\sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}} = -0,618$$

$$x_3 = \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}} = 0,618$$

$$x_4 = \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}} = 1,618$$

(14.17)

olar. Onda (13.16)-ya əsasən

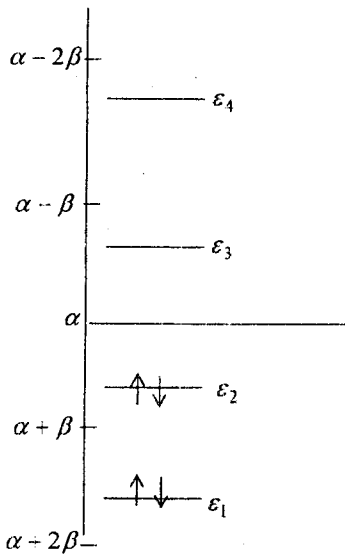


$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= \alpha + 1,618\beta \\
 \varepsilon_2 &= \alpha + 0,618\beta \\
 \varepsilon_3 &= \alpha - 0,618\beta \\
 \varepsilon_4 &= \alpha - 1,618\beta
 \end{aligned}
 \tag{14.18}$$

olduğunu, yəni  $\pi$ -elektronların enerji səviyyələrini tapırıq. Qurma prinsipinə əsasən butadien molekulunun  $\pi$ -elektron səviyyələri və əsas halının  $\pi$ -elektron konfigurasiyası 14.3 şəklində sxematik olaraq göstərilmişdir. Beləliklə, butadien molekulunun bu halında  $\pi$ -elektronların tam enerjisi, (13.18)-ə əsasən,

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 4\alpha + 4,472\beta \tag{14.19}$$

olar. Sonra (14.17) köklərinin hər birini 14.14-də yazaraq alınan xətti bircinsli



Şəkil 14.3. Butadien molekulunda  $\pi$ -elektron səviyyələrinin sxemi

tənliklər sistemini həll etməklə uyğun  $c_{qi}$  əmsallarını, bu əmsalları isə (13.17)-də yazaraq və molekulyar orbitalların normallıq şərtindən istifadə edərək (14.18) kimi təyin olunan  $\varepsilon_i$  enerjilərinin hər birinə

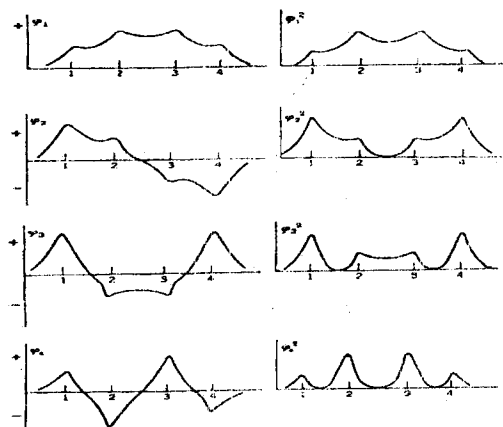
uyğun olan  $\varphi$ , molekulyar orbitalını tapırıq. Bu hesablamaların nəticələri 14.1 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 14.1

Butadien molekulinin  $\pi$ -orbitalları və  $\pi$ -enerji səviyyələri

Enerji, $\varepsilon_i$	Molekulyar orbital, $\varphi_i$
$\varepsilon_1 = \alpha + 1,618\beta$	$\varphi_1 = 0,3717\chi_1 + 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 + 0,3717\chi_4$
$\varepsilon_2 = \alpha + 0,618\beta$	$\varphi_2 = 0,6015\chi_1 + 0,3717\chi_2 - 0,3717\chi_3 - 0,6015\chi_4$
$\varepsilon_3 = \alpha - 0,618\beta$	$\varphi_3 = 0,6015\chi_1 - 0,3717\chi_2 - 0,3717\chi_3 + 0,6015\chi_4$
$\varepsilon_4 = \alpha - 1,618\beta$	$\varphi_4 = 0,3717\chi_1 - 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 - 0,3717\chi_4$

14.4 şəklində butadien molekulunda  $\varphi_i$  molekulyar orbitalları və onların kvadratları  $\varphi_i^2$  qrafik təsvir olunmuşdur. Hər bir molekulyar orbitalın kvadratı  $\varphi_i^2$  uyğun elektron buludunun bütün molekul üzrə paylanmasını təsvir edir. Bu şəkillərdən görünür ki,  $\varphi_1$  və  $\varphi_3$  molekulyar orbitalları simmetrik,  $\varphi_2$  və  $\varphi_4$  isə antisimmetrik funksiyalardır. Molekulda hansı atomlar arasında  $\varphi$  və  $\varphi^2$  sifra bərabərdirsə, həmin orbital bu atomlar arasında kimyəvi rabitə yaratmır.



Şəkil 14.4. Butadien molekulunda molekulyar orbitallar və  $\pi$ -elektron sıxlığının paylanması

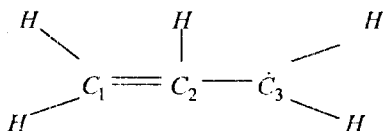
Butadien molekulunun əsas halında tam  $\pi$ -elektron enerjisi (14.19) kimi təyin olunduğundan belə demək olar ki,  $\pi$ -rabitələrin enerjisi  $4,472(-\beta)$ -ya bərabərdir. Əgər  $\pi$ -elektronlar yalnız  $c_1 - c_2$  və  $c_3 - c_4$  rabitələrində lokallaşmış olsaydılar, onda butadien molekulunun hipotetik tam  $\pi$ -elektron enerjisi  $E'$  etilen molekulunun əsas halının (14.11) tam  $\pi$ -elektron enerjisindən iki dəfə çox olardı:

$$E^1 = 2E(\text{etilen}) = 2 \cdot 2\varepsilon_1 = 4\alpha + 4\beta. \quad (14.20)$$

(14.20) və (14.19) kimi təyin olunan enerjilərin  $E' - E$  fərqi butadien molekulunda  $W_R$  rezonans enerjisi adlanır:

$$W_R = E' - E = 0,472(-\beta). \quad (14.21)$$

3. Allil radikalı  $CH_2 = CH - \dot{C}H_2$ . Allil radikalında üç dənə  $\pi$ -elektron vardır. Bu sistemdə karbon atomlarının nömrələnməsini



kimi qəbul etsək, (13.15) tənliklər sistemini

$$\begin{array}{l|l} q=1 & xc_1 + c_2 = 0 \\ q=2 & c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ q=3 & c_2 + xc_3 = 0 \end{array} \quad (14.22)$$

şəklində olar. Bu xətti bircinsli tənliklər sisteminin

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 2x = 0 \quad (14.23)$$

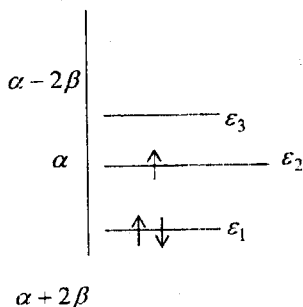
xarakteristik tənliyinin kökləri üçün

$$\begin{aligned}
 x_1 &= -\sqrt{2} \\
 x_2 &= 0 \\
 x_3 &= \sqrt{2}
 \end{aligned}
 \tag{14.24}$$

qiymətlərini tapırıq. Onda (13.16) -ya əsasən allil radikalında  $\pi$ -elektronların enerjiləri üçün

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta \\
 \varepsilon_2 &= \alpha \\
 \varepsilon_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta
 \end{aligned}
 \tag{14.25}$$

olduğunu tapırıq. Bu enerji səviyyələri və əsas halda  $\pi$ -elektronların həmin səviyyələrdə yerləşməsi sxemi 14.5 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil 14.5. Allil radikalının  $\pi$ -enerji səviyyələrinin sxemi

(14.24) köklərinin hər birini (14.22)-də yazaraq alınan xətti bircinsli tənliklər sistemini həll etsək və molekulyar orbitalların normallıq şərtindən istifadə etsək uyğun  $c_{qi}$  əmsallar çoxluğunu və deməli, (13.17)-yə əsasən uyğun  $\varphi_i$  molekulyar orbitallarını tapırıq:

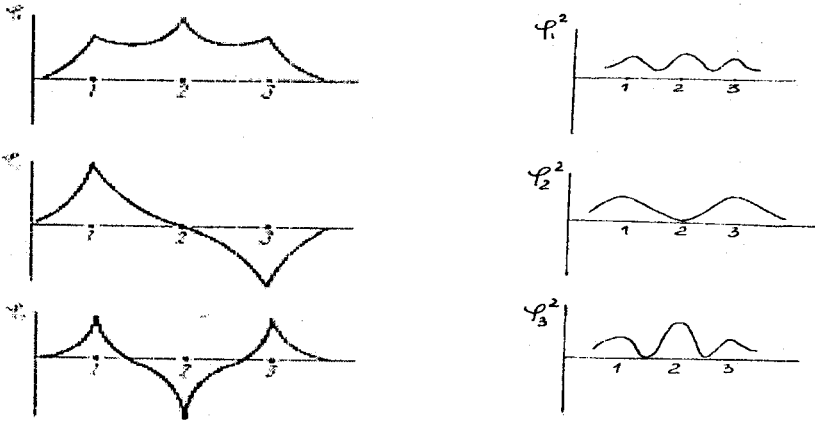
$$\varphi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_3)$$

(14.26)

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

Bu molekulyar orbitalların və onların kvadratalarının qrafikləri 14.6 şəkildə verilmişdir. Görünüdü kimi,  $\varphi_1$  molekulyar orbitalı düyün müstəvisinə malik deyildir və  $C_1 - C_2$  və  $C_2 - C_3$  rabitələrində  $\varphi_1$ -ə uyğun olan elektron buludunun sıxlığı sıfırdan fərqlidir. Bu isə o deməkdir ki, ən aşağı  $\varepsilon_1$  enerjisinə uyğun olan  $\varphi_1$  molekulyar orbitalı rabitə əmələ gətirəndir.  $\varphi_3$  molekulyar orbitalı isə, əksinə,  $C_1 - C_2$  və  $C_2 - C_3$  rabitələrində düyün müstəvilərinə malikdir və ona görə də  $\varepsilon_3$  enerjisinə uyğun olan bu molekulyar orbital



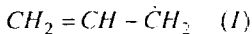
Şəkil. 14.6. Allil radikalında  $\pi$ -orbitallar və  $\pi$ -elektron sıxlığının paylanması

rabitəni zəiflədəndir.  $\varphi_2$  molekulyar orbitalı  $C_2$  atomunda düyün müstəvisinə malikdir və o, izolə olunmuş karbon atomunun  $\varepsilon_2 = \alpha$  enerjisinə uyğundur. Ona görə də  $\varphi_2$  rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitaldır.

Allil radikalının əsas halının  $\varphi_1^{\uparrow\downarrow}\varphi_2^{\uparrow}\varphi_3$  elektron konfigurasiyasında tam  $\pi$ -elektron enerjisi (13.18)-ə əsasən

$$E = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta \quad (14.27)$$

olar. Göstərmək olar ki, bu enerji allil radikalının



lokallaşmış strukturunun tam  $\pi$ -elektron enerjisindən aşağıdır. Lokallaşmış I strukturunda  $C_2 - C_3$   $\pi$ -rabitəsi yoxdur və ona görə də bu strukturun  $\pi$ -elektron enerjisi izolə olunmuş karbon atomunun  $\alpha$  enerjisi ilə ikiqat rabitənin, yəni etilen molekulunun (14.11)  $\pi$ -enerjisinin cəminə bərabər olmalıdır:

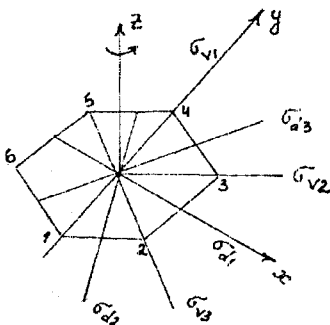
$$E_I = \alpha + E(\text{etilen}) = \alpha + 2(\alpha + \beta) = 3\alpha + 2\beta \quad (14.28)$$

(14.27) allil radikalının delokal, (14.28) isə lokal modelinə uyğun tam  $\pi$ -elektron enerjisidir və görünüyü kimi  $E < E_I$  şərti ödənilir. Bu enerjilərin

$$\Delta E = E - E_I = (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - (3\alpha + 2\beta) = 2(\sqrt{2} - 1)\beta = 0,828\beta \quad (14.29)$$

fərqi delokallaşma enerjisi adlanır və bu fərq qoşma (doymamış) molekulların nisbi stabilliyinin kəmiyyət ölçüsüdür. Delokallaşma enerjisi bəzən rezonans enerjisi də adlanır.

4. Benzol  $C_6H_6$  molekulu. Benzol molekulunda 6 dənə  $\pi$ -elektron vardır (bax: §10). Bu molekulda karbon atomlarının nömrələnməsi 14.7 şəklində göstərilmişdir. Onda (13.15) tənliklər sistemi aşağıdakı kimi yazıla



Şəkil 14.7. Benzol molekulunda karbon atomlarının nömrələnməsi

və  $c_{6v}$  simmetriya qrupunun elementləri

bilər:

$$\begin{array}{l|l}
 q=1 & xc_1 + c_2 + c_6 = 0 \\
 q=2 & c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\
 q=3 & c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\
 q=4 & c_3 + xc_4 + c_5 = 0 \\
 q=5 & c_4 + xc_5 + c_6 = 0 \\
 q=6 & c_1 + c_5 + xc_6 = 0
 \end{array} \quad (14.30)$$

Bu xətti birincili tənliklər sisteminin xarakteristik tənliyi

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x
 \end{vmatrix} = 0 \quad (14.31)$$

olar. Bu determinantı açsaq  $x$ -ə nəzərən 6 dərəcəli tənlik alarıq:

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad (14.32)$$

Burada

$$y = x^2 \quad (14.33)$$

əvəzləməsi etsək

$$y^3 - 6y^2 + 9y - 4 = 0 \quad (14.34)$$

kubik tənliyini alarıq. Bu tənliyi

$$(y-1)^2(y-4) = 0 \quad (14.35)$$

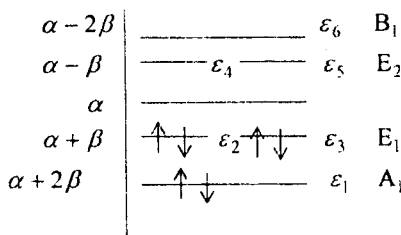
kimi daha əlverişli şəkildə yazmaq olar. Buradan  $y_1 = 4, y_2 = y_3 = 1$  və

(14.33)-ə əsasən isə (14.32) tənliyinin köklərini tapırıq:

$$x_1 = -2, x_2 = x_3 = -1, x_4 = x_5 = 1, x_6 = 2 \quad (14.36)$$

Onda (13.16)-ya əsasən benzol molekulinin  $\pi$ - enerji səviyyələrini tapmaq olar:  $\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta$ ,  $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \alpha - \beta$ ,  $\varepsilon_6 = \alpha - 2\beta$  (14.37)

Benzol molekulinin bu enerji səviyyələri və onun əsas halının  $\pi$ -elektron konfigurasiyası sxematik olaraq 14.8 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil 14.8. Benzol molekulinin  $\pi$ -enerji səviyyələri

Əvvəlki misallarda olduğu kimi, (14.36) köklərinin hər birini (14.30)-də yazıb, alınan tənliklər sistemini, molekulyar orbitalların normalıq şərtlərindən istifadə etməklə həll edərək  $c_{qi}$  əmsallar çoxluğunu və (13.17)-yə əsasən isə uyğun  $\varphi_i$  molekulyar orbitallarını tapırıq.

Benzol molekulinin  $\pi$ -elektronlarının Hückel metoduna görə tapılmış enerji səviyyələri və molekulyar orbitalları 14.2 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 14.2

Benzol molekulinin  $\pi$ -elektronlarının enerjiləri və molekulyar orbitalları

Enerji, $\varepsilon_i$	Molekulyar orbital, $\varphi_i$
$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$	$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6)$
$\varepsilon_2 = \alpha + \beta$	$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6)$
$\varepsilon_3 = \alpha + \beta$	$\varphi_3 = \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$
$\varepsilon_4 = \alpha - \beta$	$\varphi_4 = \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$



$\varepsilon_5 = \alpha - \beta$	$\varphi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6)$
$\varepsilon_6 = \alpha - 2\beta$	$\varphi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6)$

Beləliklə, aydın olur ki,  $\varphi_2$  və  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  və  $\varphi_5$  molekulyar orbitalları, uyğun olaraq, enerjinin eyni bir  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$  və  $\varepsilon_4 = \varepsilon_5$  qiymətlərinə uyğun gəlir, yəni burada ikiqat cırlaşma mövcuddur. Bu, o deməkdir ki, benzol molekulunun əsas halında ikiqat cırlaşmış  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$  enerji səviyyəsində (bu səviyyəyə iki dənə müxtəlif  $\varphi_2$  və  $\varphi_3$  molekulyar orbitalı uyğundur) 4 dənə  $\pi$  - elektron yerləşir (şəkil 14.8). Benzol molekulunun əsas halında  $\varepsilon_4, \varepsilon_5$  və  $\varepsilon_6$   $\pi$ -enerji səviyyələri elektronlar tərəfindən tutulmamışdır və molekulu lazımı qaydada həyəcanlandırdıqda aşağı səviyələrdən elektronlar bu səviyyələrə keçə bilər. Deməli, əsas halda benzol molekulunun tam  $\pi$ -elektron enerjisi (13.18)-ə əsasən

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 = 6\alpha + 8\beta \quad (14.38)$$

olar.

Əgər 6 dənə  $\pi$ -elektron benzol molekulunda Kekule quruluşuna (§10) uyğun olaraq 3 dənə izolə olunmuş ikiqat rabitələr yaratsaydı (lokallaşmış struktur) onda  $\pi$ -elektronların tam enerjisi etilen molekulunun əsas halının (14.11)  $\pi$ -enerjisindən təqribən 3 dəfə çox olardı. Deməli, benzol molekulunun lokal Kekule modelinin tam  $\pi$ -elektron enerjisi

$$E' = 3E(\text{etilen}) = 6\alpha + 6\beta \quad (14.39)$$

olar. Göründüyü kimi, benzol molekulunun delokal modelinin  $\pi$ -enerjisi lokal modelin  $\pi$ -enerjisindən aşağıdır:  $E < E'$ .

(14.39) və (14.38) kimi təyin olunan  $E'$  və  $E$  kəmiyyətlərinin fərqi benzol molekulu üçün Hückel metoduna əsasən hesablanmış nəzəri rezonans (delokallaşma) enerjisi adlanır:

$$E_R = E' - E = 2 \cdot (-\beta) \quad (14.40)$$

$\beta$  kəmiyyəti mənfi işarəli olduğundan  $E_R$  müsbət işarəli olacaqdır. Benzol üçün  $\pi$ -elektronların üç dənə iki qat rabitədə

lokallaşmış olduğu Kekule strukturundan fərqli olaraq, benzol molekulunda 6 dənə  $\pi$ -elektron bu molekulun skeletini təşkil edən bütün karbon atomlarını əhatə edən lokallaşmamış (delokal) orbitallarda yerləşirlər. (14.40) kimi təyin olunan  $E_R$  rezonans enerjisi bu delokallaşmanın kəmiyyət ölçüsüdür.

Qeyd edək ki, nəzəri və təcrübi rezonans enerjilərini bir-birindən fərqləndirmək lazımdır. Məsələn, allil radikalı üçün (14.29), benzol molekulu üçün isə (14.40) kimi təyin olunan kəmiyyət nəzəri rezonans enerjisidir. Təcrübi rezonans enerjisini isə hibridləşmə istiliyinə və yanma istiliyinə əsasən təyin edirlər. Lakin yanma istiliyi çoxlu miqdar maddələr üçün ölçüldüyündən təcrübi rezonans enerjisini həmin kəmiyyətə əsasən təyin etmək daha əlverişli hesab olunur. Məsələn, benzol molekulu üçün təcrübədə tapılmış yanma istiliyini Kekule quruluşuna malik benzolun hipotetik yanma istiliyi ilə müqayisə etmək olar. Bu quruluşa 6 dənə  $C-H$ , üç dənə  $C-C$  və üç dənə  $C=C$  rabitələri daxildir (§10). Bu rabitələr üçün yanma istiliyini Kleyces aşağıdakı kimi müəyyən etmişdir: istənilən  $C-H$  rabitəsi üçün  $54,0 \text{ kkal/mol}$ , istənilən  $C-C$  rabitəsi üçün  $49,3 \text{ kkal/mol}$ , etilen molekulunda  $C=C$  rabitəsi üçün  $121,2 \text{ kkal/mol}$ , altıbucaqlı həlqə daxil olan *sis*-1,2 diəvəzədilmiş olefinlərdə  $C=C$  rabitəsi üçün  $117,4 \text{ kkal/mol}$ . Bu qiymətlərdən istifadə edərək benzol molekulunun Kekule quruluşu üçün yanma istiliyini hesablayaq:

$$6 \cdot 54,0 + 3 \cdot 49,3 + 3 \cdot 117,4 + 1,0 = 825,1 \text{ kkal/mol} \quad (14.41)$$

Burada əlavə olunan  $1,0 \text{ kkal/mol}$  altıbucaqlı həlqəyə Kleyces düzəlişidir. Benzol üçün yanma istiliyinin təcrübi qiyməti  $789,1 \text{ kkal/mol}$ -dur. Beləliklə, benzol molekulu üçün yanma istiliyinin (14.41) nəzəri qiyməti onun təcrübi qiymətindən  $825,1 - 789,1 = 36,0 \text{ kkal/mol}$  qədər çoxdur və bu fərq yanma istiliyinə əsasən tapılmış rezonans enerjisidir. Maraqlıdır ki, hibridləşmə istiliyinə görə də benzol üçün həmin təcrübi rezonans enerjisi ( $36,0 \text{ kkal/mol}$ ) alınır.

Benzol molekulu üçün Hückel metoduna əsasən tapılmış (14.40) nəzəri rezonans enerjisini ( $-2\beta$ ) onun təcrübi qiyməti

(36,0 kkal/mol) ilə müqayisə edərək rezonans inteqralı  $\beta$  üçün  $\beta = -18$  kkal/mol ədədi qiymətini tapırıq. Digər tərəfdən məlumdur ki, benzol molekulu üçün birinci ionlaşma potensialı 9,21 eV və ya 212 kkal/mol-dur. Belə hesab etmək olar ki, bu kəmiyyət benzol molekulinin əsas halında məskunlaşmış ən yüksək enerji səviyyəsindən  $\pi$ -elektronu qoparmaq üçün tələb olunan enerjiyə, başqa sözlə, həmin səviyyənin enerjisinə ədədi qiymətcə bərabər olmalıdır. Deməli,  $\alpha + \beta = -212$  kkal/mol yazıla bilər. Lakin bir qədər əvvəl  $\beta = -18$  kkal/mol olduğunu tapdıığımız üçün, buradan  $\alpha$  Kulon inteqralının da ədədi qiymətini müəyyən edirik:  $\alpha = -194$  kkal/mol.

Benzol molekulinin 6 dənə  $\pi$ -orbitaldan  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  molekulyar orbitalları  $\alpha$ -dan kiçik,  $\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$  isə  $\alpha$ -dan böyük enerjilərə uyğun gəlirlər (şəkil 14.8). İlk üç molekulyar orbital rabitə əmələ gətirən, digər üç molekulyar orbital isə rabitəni zəiflədən orbitallar adlanırlar.  $\alpha$  enerjisinə uyğun olan orbital isə rabitə əmələ gətirməyəndir.  $\varphi_1$  molekulyar orbitalına uyğun olan  $\varepsilon_1$  enerjisi ilə  $\alpha$ -nın fərqi bu molekulyar orbital üçün rabitə enerjisi adlanır. Məsələn, benzol molekulinin  $\varphi_1$  molekulyar orbitalı üçün rabitə enerjisi  $\alpha - \varepsilon_1 = \alpha - (\alpha + 2\beta) = 2 \cdot (-\beta)$  olar.

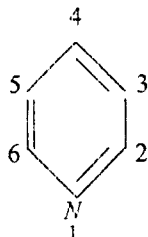
Əgər benzol molekulinin bütün karbon atomları ayrıca baxılmaqla altı dənə  $\pi$ -elektron hər bir karbon atomuna bir elektron düşməklə karbon atomlarında lokallaşmış olsaydı, onda bu elektronların enerjilərinin cəmi  $6\alpha$  olardı. Ona görə də benzol molekulinin  $\pi$ -rabitələrinin enerjisi  $6\alpha$ -dan (14.38) tam  $\pi$ -enerjisini çıxmaqla tapılır:

$$W_{rab} = 6\alpha - E = 8 \cdot (-\beta) \quad (14.42)$$

5. Piridin  $C_5H_5N$  molekulu. Bu molekulda hetero atom (N) vardır. Ona görə də həmin molekul üçün (13.13) tənliklər sistemini qurarkən (13.19)-(13.21) münasibətləri nəzərə alınmalıdır.

Benzol molekulu kimi piridin molekulu da müstəvi molekuldur. Azot atomunda baş kvant ədədi  $n=2$  olan 5 dənə elektrondan 4-ü  $sp^2$  hibridləşmədən alınmış orbitallarda, beşincisi isə

molekul müstəvisinə perpendikulyar yerləşmiş  $2p_z$  atom orbitalında yerləşir. Benzol molekulunda karbon atomundan fərqli olaraq piridin molekulunda azot atomu  $sp^2$ - hibridləşmədən alınmış orbitallara üç deyil, dörd elektron təqdim edir ki, bunlardan da ikisi  $N-C$  rabitələrin yaranmasında iştirak edir, digər ikisi isə maksimal sıxlığı 1-4 düz xətti boyunca yönəlmiş bölünməz elektron cütü təşkil edir:



Piridin molekulunda da  $\pi$ -elektronların sayı 6-ya bərabərdir. Lakin benzol molekulunda  $C-H$  rabitə əmələ gətirən iki elektron əvəzinə piridin molekulunda azot atomunun bölünməz elektron cütü vardır.

Piridin molekulunda atomları, azot atomundan başlayaraq, yuxarıdakı kimi nömrələyək. Onda bu molekul üçün (13.13) tənliklər sistemi aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\begin{array}{l}
 q=1 \quad (\alpha_N - \varepsilon)c_1 + \beta_{C-N}c_2 + \beta_{C-N}c_6 = 0 \\
 q=2 \quad \beta_{C-N}c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 + \beta c_3 = 0 \\
 q=3 \quad \beta c_2 + (\alpha - \varepsilon)c_3 + \beta c_4 = 0 \\
 q=4 \quad \beta c_3 + (\alpha - \varepsilon)c_4 + \beta c_5 = 0 \\
 q=5 \quad \beta c_4 + (\alpha - \varepsilon)c_5 + \beta c_6 = 0 \\
 q=6 \quad \beta_{C-N}c_1 + \beta c_5 + (\alpha - \varepsilon)c_6 = 0
 \end{array} \quad (14.43)$$

(13.19) və (13.20)-yə uyğun olaraq

$$\alpha_N = \alpha + h\beta,$$

$$\beta_{C=N} = k_1 \beta,$$

$$\beta_{C=N} = k_2 \beta$$

$$(14.44)$$

işarə etsək və (13.14)-ü nəzərə alsaq (14.43) xətti bircinsli tənliklər sisteminin xarakteristik tənliyini aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$\begin{vmatrix} x+h & k_2 & 0 & 0 & 0 & k_1 \\ k_2 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ k_1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (14.45)$$

(13.19), (13.20), (14.44) ifadələrinə və 13.1 cədvəlinə əsasən  $h, k_1$  və  $k_2$  parametrlərinin ədədi qiymətlərini (14.45)-də yazıb alınan əsri tənliyi kompüter vasitəsilə həll edərək bu tənliyin 6 dənə  $x_i$  köklərini tapmaq olar. Sonrakı hesablamalar isə əvvəlki misallarda olduğu kimi aparılır.

Məsələn, (14.45)-də  $h = k_1 = k_2 = 1$  götürsək, həmin tənliyin kökləri üçün

$$x_1 = -2,2784123$$

$$x_2 = -1,3174300$$

$$x_3 = -1,0000000$$

$$x_4 = 0,7046240$$

$$x_5 = 1,0000000$$

$$x_6 = 1,8912191$$

$$(14.46)$$

qiymətləri alınır. Bu qiymətləri (13.16)-da nəzərə almaqla  $\varepsilon_i$  enerji səviyyələrini tapa bilərik.

(14.43) tənliklər sistemini (14.45) əsri tənliyinə uyğun şəkildə yazdıqdan sonra alınan xətti bircinsli tənliklər sistemində (14.46) ilə təyin olunan hər bir  $x_i$  qiymətini yazaraq müvafiq  $c_{qi}$  əmsallar

çoxluğunu və deməli, (13.8)-ə əsasən  $\varphi_i$  molekulyar orbitallarını tapmaq olar. Piridin molekulu üçün bu qayda ilə tapılmış  $\pi$ -molekulyar orbitallar və onlara uyğun enerji səviyyələri 14.3 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 14.3

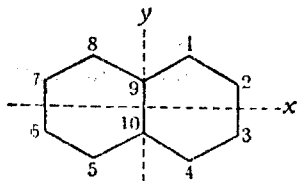
Piridin molekulu üçün  $\pi$ -molekulyar orbitalları və  $\pi$ -enerji səviyyələri

Enerjilər	Molekulyar orbitallar
$\varepsilon_1 = \alpha + 2,2784\beta$	$\varphi_1 = 0,6463\chi_1 + 0,4131\chi_2 + 0,2949\chi_3 + 0,2589\chi_4 + 0,2949\chi_5 + 0,4131\chi_6$
$\varepsilon_2 = \alpha + 1,3174\beta$	$\varphi_2 = 0,5169\chi_1 + 0,0820\chi_2 - 0,4088\chi_3 - 0,6206\chi_4 - 0,4088\chi_5 + 0,0820\chi_6$
$\varepsilon_3 = \alpha + \beta$	$\varphi_3 = \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$
$\varepsilon_4 = \alpha - 0,7046\beta$	$\varphi_4 = 0,4964\chi_1 - 0,4231\chi_2 - 0,1983\chi_3 + 0,5629\chi_4 - 0,1983\chi_5 - 0,4231\chi_6$
$\varepsilon_5 = \alpha - \beta$	$\varphi_5 = \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$
$\varepsilon_6 = \alpha - 1,8912\beta$	$\varphi_6 = 0,2621\chi_1 - 0,3789\chi_2 + 0,454\chi_3 - 0,4806\chi_4 + 0,4545\chi_5 - 0,3789\chi_6$

### § 15. MO LCAO metodunda molekulu simmetriya xassələrindən istifadə olunması

Hückel metodunu prinsipə istənilən doymamış karbohidrogen molekulu tətbiq etmək olar. Lakin böyük molekullara bu metodun tətbiqi bir sıra hesablama çətinlikləri ilə qarşılaşır. Çünki belə molekullar üçün (13.15) tənliklər sistemindəki tənliklərin sayı və deməli, bu sistemin xarakteristik determinantının da tərtibi xeyli böyük olur ki, bu da onun hesablanmasını çox çətinləşdirir. Əgər baxılan molekulu müəyyən fərdi simmetriya xassələrinə malikdirsə, yəni müəyyən nöqtəvi qrupa mənsubdursa, onda bu simmetriya xassələrindən istifadə etməklə, həmin molekulu üçün Hückel metodu ilə hesablamaları xeyli sadələşdirmək olar. Bu sadələşmə ondan ibarətdir ki, qrup nəzəriyyəsi metodlarını tətbiq etməklə baxılan molekulu üçün (13.15) tənliklər sisteminin xarakteristik

determinantını daha kiçik tərtibli determinantların hasili kimi göstərmək olar. Məsələn, naftalin molekulu ( $C_{10}H_8$ )  c n Hükkel



metoduna görə hesablamalar apardıqda meydana çıxan xarakteristik determinant 10 tərtibli olur. Lakin bu molekulun  $D_{2h}$  nöqtəvi qrupuna mənsub olduğunu bilərək onun simmetriya xassələrindən istifadə etdikdə hesablanması tələb olunan determinantların tərtibi 3-dən böyük olmur.

Qrup nəzəriyyəsinin t tbiqui ümumiyyətlə sadə MO LCAO metodunun (11.8) v  (11.11) tənliklərini kvazidiaqonal  kl  salmağa, baxılan molekulun bütövlükdə hallarının v  birelektronlu hallarının təsnifatını verməyə, Şredinger tənliyini bilavasitə həll etmədən molekulun simmetrikl şdirilmis molekulyar orbitallarını tapmağa, molekulu xarakterizə edən bəzi parametrləri təyin edən matris elementləri  c n seçmə qaydalarını müəyyən etməyə və s. imkan verir.

Sadə MO LCAO metodunda qrup nəzəriyyəsinin tətbiqinə misal olaraq qrup nəzəriyyəsindən istifadə etməklə benzol ( $C_6H_6$ ) molekulunda  $\pi$ - elektronların molekulyar orbitallarının və enerji səviyyələrinin Hükkel metodu ilə tapılmasına baxaq. Benzol molekulunda karbon atomlarını 13.7  klindəki kimi nömrələyək. Bu molekul aşağıdakı kimi 12 simmetriya elementlərindən ibarət olan  $C_{6v}$  nöqtəvi qrupuna mənsubdur ( kel 13.7):

1- vahid element:

$C_2$ - molekulun kütlə mərkəzindən ke n v  molekul müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında saat əqrəbi hərəkətinin əksi istiqamətində  $180^\circ (\pi)$  bucaq qədər dönmə;

$C_3^1$ - həmin ox ətrafında həmin istiqamətdə  $120^0(\frac{2\pi}{3})$  bucaq qədər

dönmə;

$C_3^2$ - həmin ox ətrafında həmin istiqamətdə  $240^0(\frac{4\pi}{3})$  bucaq qədər

dönmə;

$C_6^1$ - həmin ox ətrafında həmin istiqamətdə  $60^0(\frac{\pi}{3})$  bucaq qədər

dönmə;

$C_6^5$ - həmin ox ətrafında həmin istiqamətdə  $300^0(\frac{5\pi}{3})$  bucaq qədər

dönmə;

$\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$  - həmin oxdan və bir-birinin qarşısında yerləşən karbon atomlarından molekul müstəvisinə perpendikulyar olmaqla keçən müstəvilərdə əks olunmalar;

$\sigma_{d1}, \sigma_{d2}, \sigma_{d3}$  - həmin oxdan və bir-birinin qarşısında yerləşən C-C rabitə xətlərinin ortasından molekul müstəvisinə perpendikulyar olmaqla keçən müstəvilərdə əks olunmalar.

Bu simmetriya elementlərinin hər birinin təsiri nəticəsində molekulu təşkil edən atomların atom orbitalları uyğun dekart koordinatları kimi çevrilməlidir. Hückel metodunda hər bir karbon atomundan yalnız  $2p_z$ - atom orbitalı nəzərə alınır. Ona görə də  $z$  oxunu molekulun kütlə mərkəzindən keçən və molekul müstəvisinə perpendikulyar olan ox kimi götürsək (şəkil 13.7), yuxarıda göstərilən hər bir simmetriya əməliyyatı zamanı benzol molekulunda karbon atomlarının  $2p_z$  atom orbitallarının çevrilməsi sadəcə olaraq düzgün altıbucaqlının 123456 təpələrinin yerdəyişməsinə uyğun olacaqdır (cədvəl 15.1).



$C_{6v}$  qrupunu təşkil edən simmetriya əməliyyatları zamanı benzol molekulunda karbon atomlarının  $2p_z$  atom orbitallarının çevrilməsi

Simmetriya elementi													
		$I$	$C_2$	$C_3^1$	$C_3^2$	$C_6^1$	$C_6^5$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$
Bazis funksiyaları													
$C_1(2p_z)$	$\chi_1$	$\chi_1$	$\chi_4$	$\chi_3$	$\chi_5$	$\chi_2$	$\chi_6$	$\chi_1$	$\chi_5$	$\chi_3$	$\chi_4$	$\chi_2$	$\chi_6$
$C_2(2p_z)$	$\chi_2$	$\chi_2$	$\chi_5$	$\chi_4$	$\chi_6$	$\chi_3$	$\chi_1$	$\chi_6$	$\chi_4$	$\chi_2$	$\chi_3$	$\chi_1$	$\chi_5$
$C_3(2p_z)$	$\chi_3$	$\chi_3$	$\chi_6$	$\chi_5$	$\chi_1$	$\chi_4$	$\chi_2$	$\chi_5$	$\chi_3$	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_6$	$\chi_4$
$C_4(2p_z)$	$\chi_4$	$\chi_4$	$\chi_1$	$\chi_6$	$\chi_2$	$\chi_5$	$\chi_3$	$\chi_4$	$\chi_2$	$\chi_6$	$\chi_1$	$\chi_5$	$\chi_3$
$C_5(2p_z)$	$\chi_5$	$\chi_5$	$\chi_2$	$\chi_1$	$\chi_3$	$\chi_6$	$\chi_4$	$\chi_3$	$\chi_1$	$\chi_5$	$\chi_6$	$\chi_4$	$\chi_2$
$C_6(2p_z)$	$\chi_6$	$\chi_6$	$\chi_3$	$\chi_2$	$\chi_4$	$\chi_1$	$\chi_5$	$\chi_2$	$\chi_6$	$\chi_4$	$\chi_5$	$\chi_3$	$\chi_1$

15.1 cədvəlinə əsasən aydın olur ki, baxılan halda  $C_{6v}$  qrupunun gətirilə bilən təsviri 6 ölçülü olub, aşağıdakı matrislərdən ibarətdir:

$\begin{array}{c cccccc} \gamma & & & & & & \\ \gamma' & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Gamma(I) = 3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$	$\begin{array}{c cccccc} \gamma & & & & & & \\ \gamma' & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \Gamma(C_2) = 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{c cccccc} \gamma & & & & & & \\ \gamma' & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \Gamma(C_3^1) = 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 5 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$
--	--	--

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	0	0	0	1	0
2		0	0	0	0	0	1
$\Gamma(C_3^2)=3$		1	0	0	0	0	0
4		0	1	0	0	0	0
5		0	0	1	0	0	0
6		0	0	0	1	0	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	1	0	0	0	0
2		0	0	1	0	0	0
$\Gamma(C_6^1)=3$		0	0	0	1	0	0
4		0	0	0	0	1	0
5		0	0	0	0	0	1
6		1	0	0	0	0	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	0	0	0	0	1
2		1	0	0	0	0	0
$\Gamma(C_6^5)=3$		0	1	0	0	0	0
4		0	0	1	0	0	0
5		0	0	0	1	0	0
6		0	0	0	0	1	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		1	0	0	0	0	0
2		0	0	0	0	1	0
$\Gamma(\sigma_{v1})=3$		0	0	0	0	1	0
4		0	0	0	1	0	0
5		0	0	1	0	0	0
6		0	1	0	0	0	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	0	0	0	1	0
2		0	0	0	1	0	0
$\Gamma(\sigma_{v2})=3$		0	0	1	0	0	0
4		0	1	0	0	0	0
5		1	0	0	0	0	0
6		0	0	0	0	1	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	0	1	0	0	0
2		0	1	0	0	0	0
$\Gamma(\sigma_{v3})=3$		1	0	0	0	0	0
4		0	0	0	0	0	1
5		0	0	0	0	1	0
6		0	0	0	1	0	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	0	0	1	0	0
2		0	0	1	0	0	0
$\Gamma(\sigma_{d1})=3$		0	1	0	0	0	0
4		1	0	0	0	0	0
5		0	0	0	0	0	1
6		0	0	0	0	1	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	1	0	0	0	0
2		1	0	0	0	0	0
$\Gamma(\sigma_{d2})=3$		0	0	0	0	0	1
4		0	0	0	0	1	0
5		0	0	0	1	0	0
6		0	0	1	0	0	0

$\gamma$							
	$\gamma'$	1	2	3	4	5	6
1		0	0	0	0	0	1
2		0	0	0	0	1	0
$\Gamma(\sigma_{d3})=3$		0	0	0	1	0	0
4		0	0	1	0	0	0
5		0	1	0	0	0	0
6		1	0	0	0	0	0

Burada  $\Gamma(g)$ -qrupun  $g$  elementinə uyğun olan matrisi işarə edir. Bu matrislərin, yəni  $C_{6v}$  qrupunun baxılan gətirilə bilən təsvirinin  $\chi(\Gamma|g)$  xarakterləri qrupdakı sinflər üzrə 15.2 cədvəlinə,  $C_{6v}$  qrupunun  $\Gamma_i$  gətirilə bilməyən təsvirlərinin  $\chi(\Gamma_i|g)$  xarakterləri isə 15.3 cədvəlinə verilmişdir.

$C_{6v}$  qrupunun 14.1 cədvəlinə uyğun gətirilə bilən təsvirinin xarakterləri

$g$	$I$	$C_2$	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
$\chi(\Gamma g)$	6	0	0	0	2	0

Cədvəl 15.3

$C_{6v}$  qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinin xarakterləri

$\Gamma_i$	$g$	$I$	$C_2$	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	$T_z$	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1	1		
$E_1$	2	-2	-1	1	0	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
$E_2$	2	2	-1	-1	0	0	0		$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$

$C_{6v}$  qrupunun baxılan gətirilə bilən təsvirinə onun hansı gətirilə bilməyən təsvirlərinin daxil olduğunu müəyyən etmək lazımdır. Bu məqsədlə qrupun  $\Gamma_i$  gətirilə bilməyən təsvirinin onun gətirilə bilən təsvirinə neçə dəfə daxil olduğunu təyin etməyə imkan verən

$$m_i = \frac{1}{N} \sum_g \chi^*(\Gamma_i|g) \chi(\Gamma|g) \quad (15.1)$$

düsturundan istifadə edilir. Burada  $N$ -qrupun tərtibi, yəni qrupu təşkil edən elementlərin sayı,  $\chi(\Gamma|g)$  və  $\chi(\Gamma_i|g)$  -qrupun, uyğun olaraq,  $\Gamma$  gətirilə bilən və  $\Gamma_i$  gətirilə bilməyən təsvirində  $g$  elementinə uyğun olan matrisin xarakteridir,  $*$  işarəsi kompleks qoşmanı göstərir və cəmləmə qrupun bütün elementləri üzrə aparılır.

15.2 və 15.3 cədvəllərindən istifadə etməklə (15.1) düsturuna əsasən

$$m_{A_1} = \frac{1}{12} \sum_g \chi^*(\Gamma_{A_1} | g) \chi(\Gamma | g) = \frac{1}{12} (1 \cdot 6 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 +$$

$$+ 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = \frac{1}{12} \cdot 12 = 1$$

olduğunu tapırıq. Həmin qayda ilə alırıq ki,

$$m_{A_2} = \frac{1}{12} \sum_g \chi^*(\Gamma_{A_2} | g) \chi(\Gamma | g) = 0,$$

$$m_{B_1} = \frac{1}{12} \sum_g \chi^*(\Gamma_{B_1} | g) \chi(\Gamma | g) = 1,$$

$$m_{B_2} = \frac{1}{12} \sum_g \chi^*(\Gamma_{B_2} | g) \chi(\Gamma | g) = 0,$$

$$m_{E_1} = \frac{1}{12} \sum_g \chi^*(\Gamma_{E_1} | g) \chi(\Gamma | g) = 1,$$

$$m_{E_2} = \frac{1}{12} \sum_g \chi^*(\Gamma_{E_2} | g) \chi(\Gamma | g) = 1.$$

Deməli,  $C_{6v}$  qrupunun  $A_1$  və  $B_1$  birözlülü,  $E_1$  və  $E_2$  ikiözlülü gətirilə bilməyən təsvirlərinin hər biri bu qrupun baxılan gətirilə bilən təsvirinə 1 dəfə daxil olur,  $A_2$  və  $B_2$  birözlülü gətirilə bilməyən təsvirləri isə daxil olmurlar. Başqa sözlə,  $C_{6v}$  qrupunun baxılan gətirilə bilən 6 ölçülü  $\Gamma$  təsviri həmin qrupun gətirilə bilməyən təsvirlərinə aşağıdakı qayda üzrə parçalanır:

$$\Gamma = A_1 + B_1 + E_1 + E_2. \quad (15.2)$$

Burada + işarəsi birbaşa cəmi göstərir ki, bu da baxılan təsvirin təyin olunduğu xətti fəzanın hər biri müəyyən gətirilə bilməyən təsvirə aid olan invariant altfəzalardan ibarət olması deməkdir.

Sadə MO LCAO metodunda qrup nəzəriyyəsinin tətbiqi əslində baxılan hər bir hal üçün bu metodun (1.11) əsri determinantını kvazidiagonal şəkllə gətirməyə imkan verən  $C^{-1}(H - \epsilon S)C$  oxşar çevirməsi üçün yararlı olan  $C$  gətirən matrisin aşkar ifadəsinin tapılmasından, yəni bu  $C$  matrisinin elementlərinin hesablanmasından ibarətdir. Hər hansı bir nöqtəvi qrupun baxılan təsviri üçün gətirən matrisin elementlərini hesablamaqdan ötrü isə həmin qrupun gətirilə bilməyən təsvirlərinin matrislərinin aşkar

ifadəsini bilmək tələb olunur. Qrup nəzəriyyəsinin tətbiqlərinə aid olan kitablarda isə nöqtəvi qrupların gətirilə bilməyən təsvirlərinin yalnız xarakterləri cədvəl şəklində (məsələn, 15.3 cədvəli) verilir. Bunun səbəbi isə ondan ibarətdir ki, hər bir nöqtəvi qrup üçün gətirilə bilməyən təsvirlərin xarakterləri cədvəldən istifadə edərək bu təsvirlərin matrislərini qurmaq mümkündür. Bu məqsədlə bir sıra qaydalardan istifadə etmək lazım gəlir ki, onların da bəziləri aşağıdakı kimidir.

1. Gətirilə bilməyən birözlü təsvirlərin matrisləri baxılan qrupun xarakterlər cədvəlində onların xarakterləri ilə eynidir. Birözlü təsvirin matrisi də birözlü olduğundan bu qayda trivialdır.

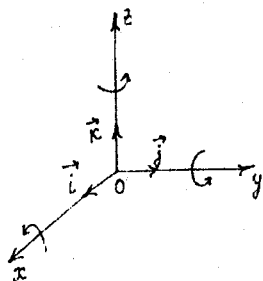
2. Nöqtəvi qrupların gətirilə bilməyən təsvirlərinin xarakterləri cədvəllərində əksər hallarda bu gətirilə bilməyən təsvirlərin hər biri üzrə çevrilə bilən funksiyalar toplusu göstərilir. Bu funksiyaları sütun vektoru  $X$  kimi yazaraq qrupun elementlərinə uyğun əməliyyatlar zamanı  $X$ -in çevrilməsini müəyyən edən matrisləri tapırlar ki, bunlar da həmin qrupun həmin gətirilə bilməyən təsvirinin matrisləri olur.

Yuxarıda göstərilən funksiyalar toplusu adətən aşağıdakı kimi olur:

a) xarakterlər cədvəllərində, uyğun olaraq,  $T_x, T_y$  və  $T_z$  kimi işarə olunan  $x, y$  və  $z$ ;

b) Xarakterlər cədvəllərində  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}$  və  $\alpha_{yz}$  kimi işarə olunan  $x^2, y^2, z^2, xy, xz$  və  $yz$ ;

c) aksial vektorların hər biri  $R$ -in indeksi kimi göstərilən  $ox$  ətrafında dönməyə uyğun olan  $R_x, R_y, R_z$  komponentləri. Bu vektorlar aşağıdakı kimi yazıla bilər (şəkil 15.1):



Şəkil 15.1

$$\begin{aligned}
 R_x \vec{i} &= y\vec{j} \times z\vec{k}, \\
 R_y \vec{j} &= z\vec{k} \times x\vec{i}, \\
 R_z \vec{k} &= x\vec{i} \times y\vec{j}.
 \end{aligned}
 \tag{15.3}$$

Bizim baxdığımız halda yuxarıda göstərilən qaydalarla kifayətlənmək olar.

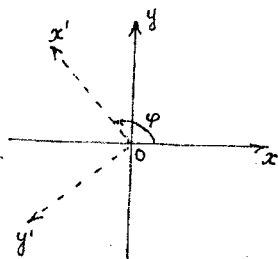
$C_{6v}$  qrupuna  $z$  oxu ətrafında  $\varphi$  bucağı qədər dönmə əməliyyatları da daxil olduğundan,  $x, y$  və  $z$  dekart kordinatlarının bu dönmə əməliyyatları zamanı çevrilməsi düsturlarını bilmək lazımdır.

Məlumdur ki, koordinat başlanğıcı dəyişməz qalmaq şərti ilə aparılan əməliyyatlar zamanı dekart koordinatlarının çevrilməsi ümumi şəkildə aşağıdakı düsturlarla ifadə olunur:

$$\begin{aligned}
 x' &= x \cos \alpha_1 + y \cos \beta_1 + z \cos \gamma_1, \\
 y' &= x \cos \alpha_2 + y \cos \beta_2 + z \cos \gamma_2, \\
 z' &= x \cos \alpha_3 + y \cos \beta_3 + z \cos \gamma_3.
 \end{aligned}
 \tag{15.4}$$

Burada  $x', y', z' - \vec{r}$  radius vektorunun yeni,  $x, y, z$  isə ilkin koordinat oxları üzrə proyeksiyaları,  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) - x'$ ,  $(\beta_1, \beta_2, \beta_3) - y'$ ,  $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$  isə  $z'$  oxunun, uyğun olaraq,  $x, y, z$  oxları ilə əmələ gətirdiyi bucaqlardır.

Koordinat sisteminin  $z$  oxu ətrafında saat əqrəbinin əksi istiqamətində  $\varphi$  bucağı qədər dönməsi (şəkil 15.2) əməliyyatı üçün (15.4) ifadələri aşağıdakı kimi olar:



Şəkil 15.2

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \varphi - y \sin \varphi \\y' &= x \sin \varphi + y \cos \varphi \\z' &= z\end{aligned}\quad (15.5)$$

Bu əməliyyata uyğun olan  $\Gamma(\varphi)$  matrisi

$$\Gamma(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\quad (15.6)$$

həmin əməliyyata uyğun olan (15.5) çevrilməsi isə  $X' = \Gamma(\varphi)X$  və ya

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \Gamma(\varphi) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}\quad (15.7)$$

kimi yazıla bilər. Lakin koordinatların (15.5) çevrilməsi zamanı  $z$  koordinatı dəyişməz qaldığı üçün (15.6) və (15.7)-ni, sadəlik naminə

$$\Gamma(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix},\quad (15.8)$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \Gamma(\varphi) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}\quad (15.9)$$

kimi də yazmaq olar.

15.3 cədvəlindən görünür ki,  $C_{6v}$  qrupunun  $E_1$  və  $E_2$  kimi iki dənə gətirilə bilməyən ikiölçülü təsviri vardır. Deməli, yalnız onların matrislərini tapmaq lazımdır.

15.3 cədvəlindən, yuxarıda qeyd olunan qaydalardan, 13.7 şəklindən, (15.6)-(15.9) ifadələrindən və  $C_{6v}$  qrupu üçün 15.4 vurma cədvəlindən (Keli kvadratından) istifadə etməklə bu qrupun gətirilə

bilməyən  $E_1$  və  $E_2$  təsvirlərinin tapılmış

	$a$	1	2
$a'$			
	1	$b_1$	$b_2$
	2	$b_3$	$b_4$

matrisləri 15.5 cədvəlində verilmişdir. Bu cədvəldə ikiölçülü matrislərin altında mötərizədə hər bir matrisin xarakteri yazılmışdır (15.3 cədvəli ilə müqayisə et).

Cədvəl 15.4

$C_{6v}$  qrupu üçün vurma cədvəli (Keli kvadratı)

	$I$	$C_2$	$C_3^1$	$C_3^2$	$C_6^1$	$C_6^5$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$
$I$	$I$	$C_2$	$C_3^1$	$C_3^2$	$C_6^1$	$C_6^5$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$
$C_2$	$C_2$	$I$	$C_6^5$	$C_6^1$	$C_3^2$	$C_3^1$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$
$C_3^1$	$C_3^1$	$C_6^5$	$C_3^2$	$I$	$C_2$	$C_6^1$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$
$C_3^2$	$C_3^2$	$C_6^1$	$I$	$C_3^1$	$C_6^5$	$C_2$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{d1}$
$C_6^1$	$C_6^1$	$C_3^2$	$C_2$	$C_6^5$	$C_3^1$	$I$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$
$C_6^5$	$C_6^5$	$C_3^1$	$C_6^1$	$C_2$	$I$	$C_3^2$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$
$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{d2}$	$I$	$C_3^1$	$C_3^2$	$C_2$	$C_6^5$	$C_6^1$
$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d3}$	$C_3^2$	$I$	$C_3^1$	$C_6^1$	$C_2$	$C_6^5$
$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d1}$	$C_3^1$	$C_3^2$	$I$	$C_6^5$	$C_6^1$	$C_2$
$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v2}$	$C_2$	$C_6^5$	$C_6^1$	$I$	$C_3^1$	$C_3^2$
$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v3}$	$C_6^1$	$C_2$	$C_6^5$	$C_3^2$	$I$	$C_3^1$
$\sigma_{d3}$	$\sigma_{d3}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v1}$	$C_6^5$	$C_6^1$	$C_2$	$C_3^1$	$C_3^2$	$I$

Məlumdur ki, qrup nəzəriyyəsinin kvant mexanikası məsələlərinin həlli üçün bir çox tətbiqləri zamanı təsvirlərin yalnız xarakterlərinin tədqiqi ilə kifayətlənmək olar. Lakin bəzi hallarda qrupun baxılan gətirilə bilən təsvirinə bu qrupun hansı gətirilə bilməyən təsvirlərinin daxil olduğunu deyil, həm də gətirilə bilən təsvirin bu gətirilə bilməyən təsvirlərə parçalanmasını, yəni



$C_{6v}$  qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinin matrisləri

$I$	$C_2$	$C_3^1$	$C_3^2$	$C_6^1$	$C_6^5$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{d1}$	$\sigma_{d2}$	$\sigma_{d3}$
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$B_1$	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
$B_2$	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
$E_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
(2)	$\begin{pmatrix} -2 & \\ & -2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	(0)	(1)	(0)	(0)	(0)	(0)
$E_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
(2)	(2)	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	(1)	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)

təsvirin gətirilməsini konkret olaraq necə həyata keçirmək lazım olduğunu bilmək tələb olunur. Gətirilə bilən təsvirin ilkin  $A$  matrislərindən hər birindən bu təsvirə daxil olan gətirilə bilməyən təsvirlərə uyğun olan sıfırdan fərqli bloklardan təşkil olunmuş kvazidiagonal şəkilli matrislərə keçid, yəni təsvirin gətirilməsi ekvivalent (oxşar)  $C^{-1}AC$  çevirməsi vasitəsilə həyata keçirilir. Bu oxşar çevirməni həyata keçirmək üçün istifadə olunan  $C$  matrisi, yəni onun bütün elementlərini hesablamaq mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Gətirən matrisin ümumi halda  $\langle \gamma | C | \alpha \Gamma_\ell a \rangle$  kimi işarə olunan elementlərini hesablamaq üçün biz qrup nəzəriyyəindən məlum olan

$$\begin{aligned} \sum_a \langle \gamma | C | \alpha \Gamma_\ell a \rangle \langle \gamma' | C | \alpha \Gamma_\ell a \rangle^* &= \\ &= \frac{f(\Gamma_\ell)}{N} \sum_g \langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma' \rangle \langle a | \Gamma_\ell(g) | a' \rangle^* \end{aligned} \quad (15.10)$$

düsturundan istifadə edəcəyik. Burada  $N$ -elementləri  $g \Rightarrow g_1, g_2, \dots, g_N$  olan qrupun tərtibi,  $\Gamma_\ell$ -gətirilə bilməyən təsvir,  $f(\Gamma_\ell)$ -gətirilə bilməyən  $\Gamma_\ell$  təsvirinin ölçüsü,  $\Gamma_\ell(g_i) - \Gamma_\ell$  təsvirində qrupun  $g_i$  elementinə uyğun matris,  $\langle a | \Gamma_\ell(g_i) | a' \rangle$ -gətirilə bilməyən  $\Gamma_\ell$  təsvirində  $g_i$  elementinə uyğun matrisin elementləri,  $\Gamma(g_i)$ -qrupun baxılan gətirilə bilən  $\Gamma$  təsvirində  $g_i$  elementinə uyğun matris,  $\langle \gamma | \Gamma(g_i) | \gamma' \rangle - \Gamma(g_i)$  matrisinin elementləridir.  $\Gamma_\ell(g)$  matrisləri, ümumiyyətlə, gətirilmiş matrisin bir neçə blokunda təkrarlana bilər. Bu faktı qeyd etmək üçün gətirilə bilməyən təsvirin işarəsinin qarşısına  $\alpha$  simvolu yazaraq onu  $\alpha \Gamma_\ell(g)$  kimi işarə edirlər və gətirən matrisin elementlərinin  $\langle \gamma | C | \alpha \Gamma_\ell a \rangle$  işarələnməsində də bunu nəzərə alırlar:  $\langle \gamma | C | \alpha \Gamma_\ell a \rangle$  (bax: (15.10)). Göründüyü kimi,  $\alpha$  rəqəmi, sadəcə olaraq, təkrarlanan gətirilə bilməyən təsvirlər toplusunda gətirilə bilməyən təsvirin nömrəsini göstərən ədəddir.

$\gamma, \gamma', a$  və  $a'$  baxılan qrupun baxılan təsvirləri üçün mümkün olan bütün qiymətləri ala bildiyindən (15.10) əslində tənliklər sistemidir. Bu tənliklər sistemi  $C$  matrisinin elementlərinin hasilini

gətirilə bilən  $\Gamma$  təsvirinin matrislərinin və gətirilə bilməyən  $\Gamma_e$  təsvirlərinin matrislərinin ilkin fərziyyəyə görə məlum olan elementlərinin hasilələrinin qrupun elementləri üzrə aparılan cəmi ilə ifadə edir.

$\gamma = \gamma'$  və  $a = a'$  olan xüsusi halda (15.10) düsturunu

$$\sum_{\alpha} |\langle \gamma | C | a \Gamma_e a \rangle|^2 = \frac{f(\Gamma_e)}{N} \sum_g \langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma' \rangle \langle a | \Gamma_e(g) | a \rangle^* \quad (15.11)$$

şəklinə düşür ki, bu da gətirən  $C$  matrisinin hər bir elementinin modulunun kvadratını  $\Gamma(g)$  və  $\Gamma_e(g)$  matrislərinin diaqonal elementləri ilə ifadə etməyə imkan verir.

(15.11) bərabərliyi ilə əlaqədar olan maraqlı bir məsələni qeyd edək. Əgər verilmiş gətirilə bilməyən təsvir gətirilə bilən təsvirdə bir neçə dəfə təkrarlanırsa ( $\alpha = 1, 2, \dots, m$ ), onda  $\alpha$  üzrə cəmləmə aparıldığından  $\alpha$ -nın hər bir qiyməti üçün  $\langle \gamma | C | a \Gamma_e a \rangle$  matris elementinin modulunun kvadratını təyin etmək olmur. Ona görə də (15.11)-in sol tərəfindəki hədlərdən birini sadəlik naminə sağ tərəfə, qalan digər hədləri isə sifra bərabər götürmək olar. Bundan başqa, (15.11)-dən görünür ki, gətirən  $C$  matrisinin elementləri modulu 1-ə bərabər olan ixtiyari vuruq dəqiqliyi ilə təyin olunur. Bu vuruq, məsələn,  $const = \exp(i\varphi)$  kimi yazıla bilər. Gətirən  $C$  matrisinin bütün elementləri belə bir sabit vuruq dəqiqliyi ilə təyin olunduğu üçün  $C$  matrisinin elementlərinin ədədi qiymətlərində bu vuruğu adətən nəzərə almırlar.

(15.10), (15.11) və (15.12) düsturlarından görünür ki,  $C_{6v}$  qrupunun bizim baxdığımız gətirilə bilən təsviri üçün gətirən  $C$  matrisinin ümumi şəkli aşağıdakı kimi olmalıdır:

$$C = \begin{bmatrix} \langle 1 | C | A_1 \rangle & \langle 1 | C | B_1 \rangle & \langle 1 | C | E_1 \rangle & \langle 1 | C | E_2 \rangle & \langle 1 | C | E_2 \rangle & \langle 1 | C | E_2 \rangle \\ \langle 2 | C | A_1 \rangle & \langle 2 | C | B_1 \rangle & \langle 2 | C | E_1 \rangle & \langle 2 | C | E_2 \rangle & \langle 2 | C | E_2 \rangle & \langle 2 | C | E_2 \rangle \\ \langle 3 | C | A_1 \rangle & \langle 3 | C | B_1 \rangle & \langle 3 | C | E_1 \rangle & \langle 3 | C | E_2 \rangle & \langle 3 | C | E_2 \rangle & \langle 3 | C | E_2 \rangle \\ \langle 4 | C | A_1 \rangle & \langle 4 | C | B_1 \rangle & \langle 4 | C | E_1 \rangle & \langle 4 | C | E_2 \rangle & \langle 4 | C | E_2 \rangle & \langle 4 | C | E_2 \rangle \\ \langle 5 | C | A_1 \rangle & \langle 5 | C | B_1 \rangle & \langle 5 | C | E_1 \rangle & \langle 5 | C | E_2 \rangle & \langle 5 | C | E_2 \rangle & \langle 5 | C | E_2 \rangle \\ \langle 6 | C | A_1 \rangle & \langle 6 | C | B_1 \rangle & \langle 6 | C | E_1 \rangle & \langle 6 | C | E_2 \rangle & \langle 6 | C | E_2 \rangle & \langle 6 | C | E_2 \rangle \end{bmatrix} \quad (15.12)$$

(15.12) matrisinin naməlum 36 elementinin hər birinin ədədi qiyməti hesablanmalıdır. Məsələn, bu matrisin  $A_1$  gətirilə bilməyən təsvirinə uyğun sütununa daxil olan elementlərin hesablanmasına baxaq.  $A_1$  gətirilə bilməyən təsviri üçün  $\Gamma_{A_1}(g) = \Gamma_{A_1}(g)$ ,  $f(\Gamma_{A_1}) = 1$ ,  $a = a' = 1$ . 15.5 cədvəlinə əsasən  $C_{6v}$  qrupunun bütün  $g$  elementləri üçün  $\langle a | \Gamma_{A_1}(g) | a \rangle = 1$  və  $C_{6v}$  qrupunun tərtibi  $N = 12$  olduğundan (15.11) düsturuna əsasən

$$|\langle \gamma | C | A_1 \rangle|^2 = \frac{1}{12} \sum_g \langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma' \rangle \quad (15.13)$$

yaza bilərik. Burada  $\gamma = \bar{1}, \bar{6}$  qiymətlərinin hər biri üçün  $g$  üzrə cəmləmə apararaq və  $C_{6v}$  qrupunun baxılan gətirilə bilən təsvirinin yuxarıda tapılmış  $\Gamma(g)$  matrislərinin uyğun  $\langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma \rangle$  elementlərinin qiymətlərini yerinə yazaraq  $\langle \gamma | C | A_1 \rangle$  matris elementlərini tapmaq olar. Məsələn,  $\gamma = 1$  olduqda

$$\begin{aligned} |\langle 1 | C | A_1 \rangle|^2 &= \frac{1}{12} \sum_g \langle 1 | \Gamma(g) | 1 \rangle = \\ &= \frac{1}{12} (1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0) = \frac{1}{6} \end{aligned} \quad (15.14)$$

alınır. Buradan isə

$$\langle 1 | C | A_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} e^{i\varphi} \quad (15.15)$$

yazmaq oldur. Burada  $const = e^{i\varphi}$  modulu 1-ə bərabər olan ixtiyari sabit vuruqdur və yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, onu nəzərə almamaq olar. Həmin qayda ilə (15.12) matrisinin birinci sütununa daxil olan elementləri və digər sütunların da elementlərini hesablamaq mümkündür. Tapılmış bu qiymətləri (15.12)-də yazaraq benzol molekulunun mənsub olduğu  $C_{6v}$  qrupunun  $\pi$ -elektronlu yaxınlaşmada təsviri üçün  $C$  gətirən matrisinin aşağıdakı aşkar ifadəsini almış oluruq:

$$C = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & E_{1u} & E_{1v} & E_{2u} & E_{2v} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (15.16)$$

Burada  $u$  və  $v$  indeksləri gətirilə bilməyən ikiölcülü təsvirlərin komponentlərini işarə edir.

(15.16) unitar matris olmalıdır, yəni onun üçün

$$C^{-1} = C^+ = C^{*T} \quad (15.17)$$

şərti ödənməlidir. Başqa sözlə, həmin matrisin tərsi olan  $C^{-1}$  matrisi onun  $C^+$  ermit qoşmasına və ya transpans olunmuş kompleks qoşmasına ( $C^{*T}$ ) bərabər olmalıdır.

(15.16) və (15.17)-yə əsasən  $C^{-1}$  matrisi aşağıdakı kimi olar:

$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (15.18)$$

Molekulun mənsub olduğu simmetriya qrupunun baxılan təsviri üçün  $C$  gətirən matrisi tapıldıqdan sonra bu matrisə əsasən həmin molekulun simmetrikləşdirilmiş molekulyar orbitallarını ilkin götürülmüş bazis funksiyalarının xətti kombinasiyaları kimi qurmaq

olar. Bu, prinsipcə (11.1) kimi təyin olunan  $u_i$  molekulyar orbitallar toplusundan yeni  $\Phi_i$  funksiyalar toplusuna keçmək deməkdir. İlk  $\chi_q$  bazis atom orbitalları toplusunu və yeni simmetrikləşdirilmiş  $\Phi_i$  molekulyar orbitallar toplusunu sütun vektorları kimi yazaraq bu keçidi  $C^+$  matrisi vasitəsilə etmək olar:

$$\Phi = C^+ \chi. \quad (15.19)$$

Bu matris tənliyindən (11.1)-ə oxşar olan

$$\Phi_i = \sum_{q=1}^n \tilde{c}_{qi} \chi_q \quad (15.20)$$

ifadələrini yazmaq olar.

Deməli, (15.19), (15.20) və (15.17)-dən göründüyü kimi, bu və ya digər simmetriya növünə (gətirilə bilməyən təsvirə) aid olan  $\Phi_i$  simmetrikləşdirilmiş molekulyar orbitallarının (15.20) ifadələrindəki  $\tilde{c}_{qi}$  əmsalları  $C$  gətirən matrisinin həmin gətirilə bilməyən təsvirə uyğun olan sütununun elementləri olmalıdır.

Beləliklə, (15.19), (15.20), (15.17) və (15.16)-ya əsasən  $\pi$ -elektronlu yaxınlaşmada benzol molekulunun simmetrikləşdirilmiş molekulyar orbitalları üçün aşağıdakı ifadələri tapmış oluruq:

$$\begin{aligned} \Phi_1 = \Phi(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6), \\ \Phi_2 = \Phi(B_1) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6), \\ \Phi_3 = \Phi(E_{1u}) &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6), \\ \Phi_4 = \Phi(E_{1v}) &= \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6), \\ \Phi_5 = \Phi(E_{2u}) &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6), \\ \Phi_6 = \Phi(E_{2v}) &= \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6). \end{aligned} \quad (15.21)$$

Göründüyü kimi, (15.21) ifadələri 14.2 cədvəlinə uyğundur. Bu  $\Phi_i$  molekulyar orbitalları normallıq şərtini ödəyir və bir-biri ilə ortoqonaldırlar:

$$[\Phi_i, \Phi_j] dv = \delta_{ij}. \quad (15.22)$$

Aydındır ki, (15.21) kimi təyin olunan  $\Phi_i$  molekulyar orbitallarından istifadə etməklə, kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq, benzol molekulunun  $\pi$ -elektronlu fiziki-kimyəvi xassələrini xarakterizə edən parametrləri hesablamaq olar.

Benzol molekulunun qrup nəzəriyyəsinə əsasən  $\pi$ -elektron enerji səviyyələrini tapmaq üçün (13.14)-ü nəzərə alaraq (14.31)-i aşağıdakı matris tənliyi kimi yazaq:

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (15.23)$$

$C$  gətirən matrisi vasitəsilə (15.23) matris tənliyini oxşar (ekvivalent) çevirməyə uğradaq:

$$C^{-1}HC = C^{-1}\varepsilon C. \quad (15.24)$$

Burada (15.16) və (15.18) ifadələrindən və matrislərin vurulması qaydasından istifadə edərək (15.23) əvəzinə

$$\begin{bmatrix} \alpha+2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha-2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha-\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha+\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha-\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha-\beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (15.25)$$

matris tənliyini alırıq. Matrislərin bərabərliyi şərtinə əsasən (15.25)-dən benzol molekulunun  $\pi$ -elektron enerji səviyyələri üçün enerjinin artmasına uyğun ardıcılıqla ( $\alpha$  və  $\beta$  kəmiyyətləri mənfi işarəlidirlər)

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta, \quad \varepsilon_4 = \alpha - 2\beta, \quad \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \alpha - \beta \quad (15.26)$$

qiymətlərini tapırıq ki, bunlar da 14.2 cədvəlindəki qiymətlərə bərabərdir. Gətirən matrisin (15.16) ifadəsində sütunların gətirilə bilməyən təsvirlərə uyğunluğuna əsasən bu enerji səviyyələrinin  $C_{3v}$  qrupunun baxılan gətirilə bilən təsvirinə daxil olan gətirilə bilməyən təsvirləri üzrə təsnifatı aşağıdakı kimi olar:

$$\varepsilon_{A_1} = \alpha + 2\beta, \quad \varepsilon_{E_1} = \alpha + \beta, \quad \varepsilon_{B_1} = \alpha - 2\beta, \quad \varepsilon_{E_2} = \alpha - \beta. \quad (15.27)$$

(15.26) və (15.27) enerji səviyyələrinin sxemi 14.8 şəklində göstərilmişdir. Deməli, qurma prinsipinə əsasən benzol molekulunun  $\pi$ -elektronlu əsas halının elektron konfigurasiyası

$$\varepsilon_{A_1}^2 \varepsilon_{E_1}^4 \varepsilon_{B_1} \varepsilon_{E_2} \quad (15.28)$$

kimi yazıla bilər.

Nəhayət, qeyd edək ki, qrup nəzəriyyəsinə əsasən tapılmış enerji səviyyələrinin çirəşmə tərtibi uyğun gətirilə bilməyən təsvirin ölçüsünə bərabər olur. Məsələn, (15.27)-də  $\varepsilon_{A_1}$  və  $\varepsilon_{B_1}$  enerji səviyyələrinin hər birinin çirəşmə tərtibi 1-ə,  $\varepsilon_{E_1}$  və  $\varepsilon_{E_2}$  enerji səviyyələrinin hər birinin çirəşmə tərtibi isə 2-yə bərabərdir ki, bu da benzol molekulunun əsas halının (15.28)  $\pi$ -elektron konfigurasiyasında və  $\pi$ -enerji səviyyələrinin 14.8 şəklindəki sxeminə nəzər alınmışdır.

Benzol molekulunun Hückel metodu ilə kvantmexaniki hesablanması zamanı qrup nəzəriyyəsinin tətbiqinin yuxarıda şərh olunmuş metodikası MO LCAO metodunun digər variantları üçün də istifadə oluna bilər.



## IV FƏSİL

### KİMYƏVİ RABİTƏNİN NÖVLƏRİ

#### § 16. Birelektronlu kimyəvi rabitə. $H_2^+$ ionu

Hidrogen molekulunun müsbət ionu  $H_2^+$  təbiətdə mövcud olan ən sadə dayanıqlı molekulyar sistemdir. Hidrogen molekulunu elektronlarla bombardman edərək ionlaşdırmaq və  $H_2^+$  ionu almaq olar.  $H_2^-$  ionunda bir elektron iki protonun (nüvənin) yaratdığı sahədə hərəkət edərək dayanıqlı kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsini təmin edir. Ona görə də deyirlər ki,  $H_2^+$  ionunda birelektronlu kimyəvi rabitə mövcuddur.

$H_2^+$  ionunda nüvələr arasındakı məsafə  $1,06 \text{ \AA}$ -dir.  $H_2^+$  ionunun  $H$  hidrogen atomuna və  $H^+$  ionuna parçalanması üçün lazım olan enerji, yəni dissosiasiya enerjisi  $2,65 \text{ eV}$ -dir. Bu enerji çox zaman  $H_2^+$  molekulyar sisteminin rabitə enerjisi adlanır.

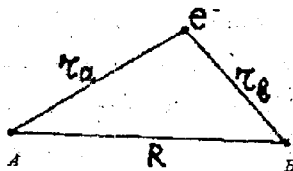
Göründüyü kimi,  $H_2^+$  ionu kifayət qədər dayanıqlıdır. Lakin klassik fizika və kimya elmləri  $H_2^+$  molekulyar sisteminin dayanıqlığını təmin edən birelektronlu kimyəvi rabitənin yaranması səbəblərini heç cür izah edə bilmirdi. Sonralar məlum oldu ki, birelektronlu kimyəvi rabitənin yaranması elektronun dalğa xassəsinə malik olması sayəsində mümkün olur və sırf kvant mexaniki hadisədir.

Born-Oppenheymer yaxınlaşmasında (adiabatik yaxınlaşma, §4)  $H_2^+$  ionu üçün elektron Şredinger tənliyini dəqiq həll etmək mümkün olduğu üçün belə demək olar ki, molekulaların kvant nəzəriyyəsində  $H_2^+$  ionu, atomların kvant nəzəriyyəsində  $H$  atomuna bənzər rol oynayır. Lakin  $H_2^+$  ionunda birelektronlu kimyəvi rabitənin yaranması səbəblərini izah etmək üçün biz Şredinger tənliyinin bu molekulyar sistem üçün dəqiq həllindən deyil, MO LCAO yaxınlaşmasında həllindən istifadə edəcəyik.

MO LCAO metoduna (§11) görə  $H_2^+$  ionunun molekulyar

orbitalı  $A$  və  $B$  hidrogen atomlarının (şəkil 16.1)  $1s$ -atom orbitallarının xətti kombinasiyası kimi götürülməlidir:

$$\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b = \sum_{q=1}^2 c_q \Psi_q \quad (16.1)$$



Şəkil 16.1.  $H_2^+$  ionunda nüvələr və elektron.

Burada  $c_1 = c_a, c_2 = c_b, \Psi_1 = \Psi_a$  və  $\Psi_2 = \Psi_b$  işarə edilmişdir. Hidrogen atomu üçün  $1s$ -atom orbitalının aşkar ifadəsinə əsasən

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}, \\ \Psi_b &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \end{aligned} \quad (16.2)$$

yaza bilərik. Burada  $r_a$  və  $r_b$  -  $H_2^+$  ionunda elektronun, uyğun olaraq,  $A$  və  $B$  nüvələrindən atom vahidi ilə olan məsafəsidir (şəkil 16.1).

$H_2^+$  ionu üçün (9.1) elektron Şredinger tənliyini

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (16.3)$$

kimi yazmaq olar. Burada  $\hat{H}$  yalnız elektrostatik qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla atom vahidlərində  $H_2^+$  ionu üçün yazılmış Hamilton operatorudur (xatırladaq ki, atom vahidlərinə keçmək üçün düsturlarda elektronun  $e$  yükünü, elektronun  $m$  kütləsini və  $\hbar$  Plank sabitini formal olaraq 1-ə bərabər götürmək lazımdır:  $e = m = \hbar = 1$ ).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}. \quad (16.4)$$

Burada  $-\frac{1}{2}\nabla^2$ -elektronun kinetik enerji operatoru,  $R$ -nüvələr (protonlar) arasındakı məsafədir.

(16.1)-i (16.3)-də yazaraq alınan tənliyi sol tərəfdən  $\Psi_p$ -yə vuraq və elektronun koordinatlarına görə bütün fəza üzrə

inteqrallayaq. Onda naməlum  $c_q$  əmsallarını tapmaq üçün aşağıdakı xətti bircinsli tənliklər sistemini almış oluruq:

$$\sum_{p=1}^2 (H_{pq} - ES_{pq})c_q = 0, \quad (p=1,2) \quad (16.5)$$

və ya açıq şəkildə yazsaq

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (16.6)$$

Bu sistemin xarakteristik tənliyi

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (16.7)$$

olar. Burada aşağıdakı işarələmələr qəbul olunmuşdur (bax: § 11):

$$\begin{aligned} S_{11} = S_{22} &= \int [\Psi_1]^2 dv = \int [\Psi_2]^2 dv = \int [\Psi_a]^2 dv = \int [\Psi_b]^2 dv = 1, \\ S_{12} = S_{21} &= \int \Psi_1 \Psi_2 dv = \int \Psi_a \Psi_b dv = S. \end{aligned} \quad (16.8)$$

$$H_{11} = H_{22} = \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_1 dv = \int \Psi_2 \hat{H} \Psi_2 dv = H_{aa} = H_{bb},$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_2 dv = \int \Psi_2 \hat{H} \Psi_1 dv = H_{ab} = H_{ba}.$$

Onda (16.7) xarakteristik tənliyini

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES \\ H_{ab} - ES & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0$$

və ya

$$(H_{aa} - E)^2 = (H_{ab} - ES)^2$$

və ya

$$H_{aa} - E = \pm (H_{ab} - ES) \quad (16.9)$$

kimi yazmaq olar. Bu tənlikdən mənfə və müsbət işarələrinin hər birinə uyğun olan hal üçün  $E$ -ni tapaq və sonra (16.6) sistemini həll edək.

a) (16.9)-da mənfə işarəsini götürək:

$$H_{aa} - E = -(H_{ab} - ES) \quad (16.9,a)$$

Buradan tapırıq ki,

$$E_I = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} \quad (16.10)$$

(16.9. a) ifadəsini (16.6)–da nəzərə alsaq

$$c_1 - c_2 = 0, \quad c_1 = c_2 \quad (16.11)$$

olar. Onda (16.1)–ə əsasən

$$\Psi_I = c_1(\Psi_a + \Psi_b) \quad (16.12)$$

alınır. Burada  $c_1$  naməlum əmsal  $\Psi_I$  molekulyar orbitalının normalıq şərtindən və (16.8) ifadələrindən istifadə etməklə tapıla bilər:

$$1 = \int [\Psi_I]^2 dv = c_1^2 \int (\Psi_a + \Psi_b)^2 dv = 2c_1^2(1 + S),$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}. \quad (16.13)$$

b) İndi isə (16.9)–da müsbət işarəsini götürək:

$$H_{aa} - E = H_{ab} - ES. \quad (16.9,b)$$

Buradan

$$E_{II} = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}. \quad (16.14)$$

(16.9.b) ifadəsini (16.6)–da nəzərə alsaq

$$c_1 + c_2 = 0, \quad c_1 = -c_2 \quad (16.15)$$

olar. Bu münasibəti (16.1)–də yazsaq isə

$$\Psi_{II} = c_1(\Psi_a - \Psi_b) \quad (16.16)$$

alarıq. Burada da naməlum  $c_1$  əmsal  $\Psi_{II}$  molekulyar orbitalının normalıq şərtindən və (16.8) ifadələrindən istifadə etməklə tapılır:

$$1 = \int [\Psi_{II}]^2 dv = c_1^2 \int (\Psi_a - \Psi_b)^2 dv = 2c_1^2(1 - S),$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}. \quad (16.17)$$

(16.13)–ü (16.12)–də və (16.17)–ni (16.16)–da yazmaqla  $\Psi_I$  və  $\Psi_{II}$  molekulyar orbitalları tapılır.

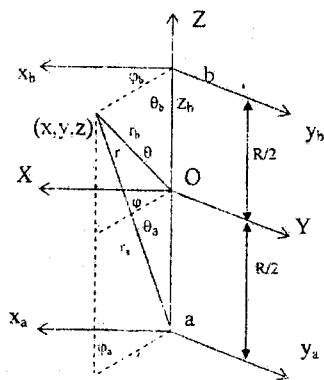
Beləliklə, MO LCAO metodunu tətbiq etməklə  $H_2^+$  ionunun elektron enerji səviyyələrini və bunlara uyğun molekulyar orbitallarını tapmış oluruq:

$$E_I = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S}, \quad \Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\Psi_a + \Psi_b),$$

$$E_{II} = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S}, \quad \Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\Psi_a - \Psi_b).$$
(16.18)

Deməli,  $H_2^+$  ionunda elektronun hallarını təsvir edən molekulyar orbitallar və bu halların enerjiləri (16.8) kimi təyin olunan  $S = S_{ab}$ ,  $H_{aa}$  və  $H_{ab}$  matris elementləri ilə ifadə olunur. Bu matris elementləri ikimərkəzli interqallarla ifadə olunduğu üçün onları elliptik koordinat sistemində hesablamaq daha əlverişlidir. Çünki elliptik koordinat sistemində dəyişənləri ayırmaq və onların hər biri üzrə inteqrallama aparmaq olur. Məhz buna görə də molekul fizikasında ikimərkəzli molekulyar inteqralları adətən elliptik koordinatlardan istifadə etməklə hesablayırlar.

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 16.2).  $a$  və  $b$  nöqtələri arasındakı məsafə



Şəkil 16.2. Koordinat sistemləri

$R$  və  $XYZ$  koordinat sisteminə nəzərən onların koordinatları  $z = \mp R/2$  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.

Başlangıçları  $a$  və  $b$  nöqtələrində yerləşən koordinat sistemlərində elektronun dekart və sferik koordinatları arasında əlaqə məlum

$$x_a = r_a \sin \theta_a \cos \varphi_a, \quad y_a = r_a \sin \theta_a \sin \varphi_a, \quad z_a = r_a \cos \theta_a \quad (16.9)$$

$$x_b = r_b \sin \theta_b \cos \varphi_b, \quad y_b = r_b \sin \theta_b \sin \varphi_b, \quad z_b = r_b \cos \theta_b$$

düsturları ilə verilir.

Fokusları  $a$  və  $b$  nöqtələri olan  $\mu, \nu, \varphi$  elliptik koordinatları aşağıdakı kimi daxil edilir:

$$\mu = \frac{1}{R}(r_a + r_b), \quad \nu = \frac{1}{R}(r_a - r_b), \quad r_a + r_b = R\mu, \quad r_a - r_b = R\nu, \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b. \quad (16.20)$$

Buradan görünür ki, elliptik koordinatları

$$r_a = \frac{R}{2}(\mu + \nu), \quad r_b = \frac{R}{2}(\mu - \nu), \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b \quad (16.21)$$

kimi də daxil etmək olar.

(16.20)-dən aydın olur ki, elliptik koordinatların dəyişmə oblastı

$$1 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (16.22)$$

kimidir.

16.2 şəklindən istifadə etməklə göstərmək olar ki,

$$\cos \theta_a = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}, \quad \cos \theta_b = \frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu}, \quad (16.23)$$

$$\sin \theta_a = \frac{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}{\mu + \nu}, \quad \sin \theta_b = \frac{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}{\mu - \nu}.$$

(16.19), (16.21) və (16.23) ifadələrinə əsasən tapırıq ki,

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

$$y_a = y_b = y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \varphi, \quad (16.24)$$

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

Burada  $xyz$ -başlangıcı  $O$  nöqtəsində yerləşən  $XYZ$  koordinat sistemində elektronun dekart koordinatlarıdır.

Elliptik koordinatlarda həcm elementi

$$dv = dx dy dz = |J(\mu, \nu, \varphi)| d\mu d\nu d\varphi = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi \quad (16.25)$$

kimi təyin olunur. Burada

$$J(\mu, \nu, \varphi) = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial x}{\partial \nu} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \nu} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial \nu} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \quad (16.26)$$

çevirmənin Yakobianıdır.

$a$  və  $b$  nöqtələrinin (nüvələrin) bir-birinə qovuşduğu limit halı ( $R=0$ ) üçün

$$r_a = r_b = r, \theta_a = \theta, \theta_b = \pi - \theta, z_a = r \cos \theta, z_b = -r \cos \theta \quad (16.27)$$

yazmaq olar. Burada  $r, \theta, \varphi$  -başlangıcı  $O$  nöqtəsində yerləşən  $XYZ$  koordinat sistemində (şəkil 16.2) elektronun sferik koordinatlarıdır.

Elliptik koordinat sistemində ikimərkəzli molekulyar inteqralları hesablayarkən

$$A_n(p) = \int_1^\infty \mu^n e^{-p\mu} d\mu = \frac{n! e^{-p}}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{p^s}{s!}, \quad p > 0 \quad (16.28)$$

$$B_n(\beta) = \int_{-1}^1 \nu^n e^{-\beta\nu} d\nu = (-1)^{n+1} A_n(-\beta) - A_n(\beta), \quad \beta > 0 \quad (16.29)$$

$$B_n(0) = \int_{-1}^1 \nu^n d\nu = \frac{1}{n+1} [1 + (-1)^n] \quad (16.30)$$

kimi inteqrallar meydana çıxır.

(16.28) və (16.29)-a əsasən  $n=0,1,2$  qiymətləri üçün

$$A_0(\rho) = \frac{e^{-\rho}}{\rho}$$

$$A_1(\rho) = \frac{e^{-\rho}}{\rho} \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right)$$

$$A_2(\rho) = \frac{e^{-\rho}}{\rho} \left( 1 + \frac{2}{\rho} + \frac{2}{\rho^2} \right)$$

$$B_0(\beta) = -A_0(-\beta) - A_0(\beta) = \frac{1}{\beta} (e^\beta - e^{-\beta})$$

$$B_1(\beta) = A_1(-\beta) - A_1(\beta) = -\frac{1}{\beta} \left[ \left( 1 - \frac{1}{\beta} \right) e^\beta + \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) e^{-\beta} \right]$$

$$B_2(\beta) = -A_2(-\beta) - A_2(\beta) = \frac{1}{\beta} \left[ \left( 1 - \frac{2}{\beta} + \frac{2}{\beta^2} \right) e^\beta - \left( 1 + \frac{2}{\beta} + \frac{2}{\beta^2} \right) e^{-\beta} \right] \quad (16.31)$$

ifadələrini yazmaq olar.

(16.18) ifadələrinə daxil olan və (16.8) kimi təyin olunan  $S, H_{aa}$  və  $H_{ab}$  matris elementlərini elliptik koordinat sistemində dəqiq hesablamaq mümkündür. Bu məqsədlə əvvəlcə (16.4)-ü nəzərə almaqla yazılmış

$$\hat{H}\Psi_a = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \Psi_a - \left( \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right) \Psi_a = E_H \Psi_a - \left( \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right) \Psi_a \quad (16.32)$$

ifadəsindən istifadə edərək  $H_{aa}$  və  $H_{ab}$  matris elementlərini aşağıdakı şəkllə salaq:

$$H_{aa} = E_H + \frac{1}{R} - \varepsilon_{aa}, \quad (16.33)$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \left( E_H + \frac{1}{R} \right) S - \varepsilon_{ab}. \quad (16.34)$$

Burada  $E_H$ -hidrogen atomunun əsas halının enerjisidir,  $S$  -  $\Psi_a$  və  $\Psi_b$  atom orbitalları arasında örtmə inteqralıdır (bax: (16.8)) və

$$\varepsilon_{aa} = \int \frac{\Psi_a^2}{r_b} dv, \quad (16.35)$$

$$\varepsilon_{ab} = \int \frac{\Psi_a \Psi_b}{r_b} dv \quad (16.36)$$



işarə edilmişdir.

(16.33), (16.34) və (16.18)-ə əsasən  $H_2^+$  ionunun elektron enerjisi üçün

$$E_I = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{ab}}{1+S}, \quad (16.37)$$

$$E_{II} = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{ab}}{1-S} \quad (16.38)$$

ifadələrini alırıq. Bu düsturlara daxil olan  $S$ ,  $\varepsilon_{aa}$  və  $\varepsilon_{ab}$  integrallarını hesablamaq məqsədilə əvvəlcə  $\Psi_a$  və  $\Psi_b$  üçün (16.2)-ni, sonra isə (16.20)-(16.22) və (16.25)-i nəzərə almaqla elliptik koordinatlara keçək və (16.28)-(16.30) işarələmələrini nəzərə alaq:

$$S = \int \Psi_a \Psi_b dv = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_a+r_b)} dv = \frac{R^3}{8\pi} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\mu^2 - \nu^2) e^{-R\mu} d\mu d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi = \quad (16.39)$$

$$= \frac{R^3}{4} [A_2(R)B_0(0) - A_0(R)B_2(0)],$$

$$\varepsilon_{aa} = \int \frac{\Psi_a \Psi_a}{r_b} dv = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-2r_a}}{r_b} dv = \frac{R^2}{2} [A_1(R)B_0(R) + A_0(R)B_1(R)], \quad (16.40)$$

$$\varepsilon_{ab} = \int \frac{\Psi_a \Psi_b}{r_b} dv = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-(r_a+r_b)}}{r_b} dv = \frac{R^2}{2} [A_1(R)B_0(0) + A_0(R)B_1(0)]. \quad (16.41)$$

(16.31) ifadələrini (16.39)-(16.41)-də yazmaqla tapırıq:

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}, \quad (16.42)$$

$$\varepsilon_{aa} = \frac{1}{R} [1 - (1+R)e^{-2R}] \quad (16.43)$$

$$\varepsilon_{ab} = (1+R)e^{-R}. \quad (16.44)$$

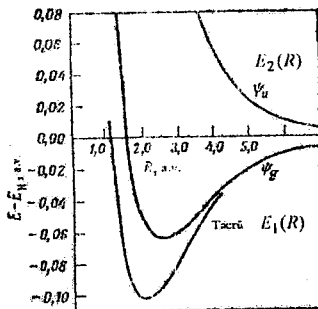
(16.37), (16.38) və (16.42)-(16.44) ifadələrindən görünür ki,  $R \rightarrow \infty$  olduqda praktik olaraq  $S=0$ ,  $\varepsilon_{aa}=0$ ,  $\varepsilon_{ab}=0$  və  $E_I = E_{II} = E_H$  alınır. Gözlənilməli kimi,  $H_2^+$  ionu dissosiasiya etdikdə protona və əsas halda olan hidrogen atomuna parçalanır:



(16.37), (16.38) və (16.42)-(16.44) ifadələrindən alınır ki,  $H_2^+$  ionunun elektron enerjisi, gözlənilməli kimi (bax: § 7), nüvələrarası  $R$

məsafəsindən asılı olmalıdır. (16.42)–(16.44)–ü (16.37) və (16.38)–də yerinə yazmaqla bu asılılığı təsvir edən  $E_1(R)$  və  $E_2(R)$  funksiyalarının aşkar ifadəsini də tapmaq olar:

$$E_{1,II}(R) = E_H + \frac{1}{R} \frac{1 \left[ 1 - (1+R)e^{-2R} \right] \pm (1+R)e^{-R}}{1 \pm \left( 1+R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R}}. \quad (16.46)$$



Şəkil. 16.3.  $H_2^+$  üçün potensial ayrılar

16.3 şəklində  $H_2^+$  ionu üçün  $E_{1,2}(R) = E(R) - E_H$  funksiyasının (16.46)– ya əsasən qurulmuş qrafikləri göstərilmişdir. 7-ci paraqrafda qeyd edildiyi kimi,  $E(R) - E_H$  ikiatomlu molekulda nüvələrin hərəkəti nəzərə alındıqda potensial enerji rolunu oynayır. Onda nüvələrə təsir edən (7.24) qüvvəsi  $E_1 = E_I - E_H$  enerjili halda həmişə tarazlıq vəziyyətinə doğru yönələcək,  $E_2 = E_{II} - E_H$  enerjili halda isə həmişə nüvələri bir-birindən uzaqlaşdırmağa çalışacaqdır (bax: §7). Deməli,  $H_2^+$  ionunun  $E_I$  enerjili halı dayanıqlı,  $E_{II}$  enerjili halı isə dayanıqsız olmalıdır. 16.3 şəklində qrafiklərin xarakteri də bu nəticəyə gəlməyə imkan verir. Belə ki,  $E_1(R)$  funksiyasının qrafiki kəskin minimuma malik olduğu halda,  $E_2(R)$ -in qrafikində belə bir aşkar minimum yoxdur.

$H_2^+$  ionunda birelektronlu kimyəvi rabitənin yaranması səbəbini aydınlaşdırmaq məqsədi ilə nüvələrarası oblastın ortasında elektron buludunun  $\rho$  sıxlığını tapaq. Bu oblastda  $r_a = r_b$

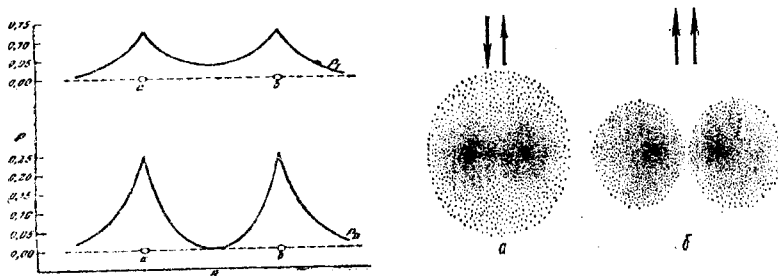
olduğundan  $\Psi_a = \Psi_b$  olar və (16.18) düsturuna əsasən

$$\rho_I = |\Psi_I|^2 = \left| \frac{2\Psi_a}{\sqrt{2(1+S)}} \right|^2 \neq 0, \quad (16.47)$$

$$\rho_{II} = |\Psi_{II}|^2 = 0 \quad (16.48)$$

alırıq. Deməli,  $H_2^+$  ionunun  $\Psi_I$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan  $E_I$  enerjili halında nüvələrarası oblastda elektron buludunun  $\rho_I$  sıxlığı ümumiyyətlə sıfırdan fərqlidir (şəkil 16.4, a) və bu elektron buludu protonları özünə cəzb edərək dayanıqlı sistemin əmələ gəlməsini təmin edir. Bu dayanıqlı halda nüvələrin öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafındakı kiçik rəqslər etməsini də izah etmək olar. Doğrudan da, protonlar nüvələrarası oblastda toplanmış sıfırdan fərqli elektron buludu tərəfindən cəzb olunaraq bir-birinə yaxınlaşır və onlar arasında itələmə qüvvəsi də artır. Elə bir an gəlir ki, bu itələmə qüvvəsi protonların elektron buludu tərəfindən cəzb olduğu qüvvədən böyük olur və protonlar bir-birindən uzaqlaşmağa başlayır. Nəticədə itələmə qüvvəsi kiçilir və müəyyən andan sonra cazibə qüvvəsi üstün gəlir və protonlar yenidən bir-birinə doğru yaxınlaşırlar və s. Bu prosesin periodik olaraq təkrarlanması sayəsində nüvələrin öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında kiçik rəqsləri baş verir.

$H_2^+$  ionunun  $\Psi_{II}$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan  $E_{II}$  enerjili halında isə nüvələrarası oblastın ortasında elektron buludunun  $\rho_{II}$  sıxlığı sıfır bərabərdir və onun maksimumları bu oblastdan kənarada yerləşir (şəkil 16.4, b). Ona görə də protonlara onları daim bir-birindən uzaqlaşdıran əks istiqamətdə yönəlmiş qüvvələr təsir edir. Nəticədə sistem dayanıqsız olur və  $H_2^+$  ionu dissoosiasiya edir.



Şəkil 16.4.  $H_2^+$  ionunda elektron buludunun paylanması sxemi

$H_2^+$  ionunda birelektronlu kimyəvi rəbitənin yaranması məsələsinə aşağıdakı mülahizələr əsasında baxılması da müəyyən maraq kəsb edir. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə uyğun olaraq  $H_2^+$  ionu üçün zamandan asılı dalğa funksiyalarını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\Phi_I = \Psi_I e^{-i\frac{E_I t}{\hbar}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a + \Psi_b) e^{-i\frac{E_I t}{\hbar}}, \quad (16.49)$$

$$\Phi_{II} = \Psi_{II} e^{-i\frac{E_{II} t}{\hbar}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a - \Psi_b) e^{-i\frac{E_{II} t}{\hbar}}. \quad (16.50)$$

Burada  $\Psi_I$  və  $\Psi_{II}$  funksiyalarının (16.18) ifadələrində  $S$  örtünə inteqralı 1-ə nisbətən kiçik hesab edilərək nəzərə alınmamışdır. Aydınır ki, (16.49) və (16.50) kimi təyin olunan  $\Phi_I$  və  $\Phi_{II}$  funksiyalarının ixtiyari xətti kombinasiyası da uyğun Şredinger tənliyinin həlli olacaq və elektron buludunun sıxlığının müəyyən paylanmasını təsvir edəcəkdir. Əvvəlcə

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_I + \Phi_{II}) \quad (16.51)$$

kombinasiyasını götürək. Bu  $\Psi$  funksiyasına uyğun elektron buludunun sıxlığı

$$\begin{aligned} \rho &= |\Psi|^2 = \frac{1}{2} |\Phi_I + \Phi_{II}|^2 = \frac{1}{2} |\Phi_I + \Phi_{II}|^* |\Phi_I + \Phi_{II}| = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ [\Psi_I]^2 - \Psi_I \Psi_{II} \left[ e^{i \frac{E_I - E_{II}}{\hbar} t} + e^{-i \frac{E_I - E_{II}}{\hbar} t} \right] + [\Psi_{II}]^2 \right\} \end{aligned} \quad (16.52)$$

olar. Buradan görünür ki,  $t=0$  anında

$$\rho_{t=0} = \frac{1}{2} (\Psi_I + \Psi_{II})^2 = [\Psi_a]^2 \quad (16.53)$$

olur, yəni elektron  $a$  nüvəsinin ətrafında yerləşir. Lakin

$$t = \frac{\pi \hbar}{E_I - E_{II}} = \frac{T}{2} \text{ zaman anında isə}$$

$$\rho_{t=\frac{T}{2}} = \frac{1}{2} (\Psi_I - \Psi_{II})^2 = [\Psi_b]^2 \quad (16.54)$$

alınır ki, bu da elektronun  $b$  nüvəsinin ətrafında yerləşdiyini göstərir.

Bu baxımdan belə demək olar ki, elektron  $a$  və  $b$  nüvələri arasında

$$v = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{E_I - E_{II}}{\hbar} \quad (16.55)$$

tezliyi ilə rəqs edir və özü də bu halların enerjiləri fərqi

$$\Delta E = E_I - E_{II} = \hbar v \quad (16.56)$$

kimidir.

Beləliklə, birelektronlu kimyəvi rabitənin elektronun  $a$  və  $b$  nüvələri arasında rəqsi hərəkəti nəticəsində yarandığını da söyləmək olar.  $H_2^+$  ionu üçün bu rəqslərin tezliyi  $7 \cdot 10^{14}$  Hz-dir ki, bu da hidrogen atomunun əsas halında elektronun nüvə ətrafında orbital hərəkətinin tezliyindən təqribən 5 dəfə kiçikdir.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən məlum olur ki, (16.18) kimi təyin olunan  $\Psi_I$  molekulyar orbitalı  $H_2^+$  ionunun dayanıqlı,  $\Psi_{II}$  molekulyar orbitalı isə dayanıqsız halını təsvir edir. Məhz buna görə də  $\Psi_I$  funksiyası rabitə əmələ gətirən molekulyar orbital,  $\Psi_{II}$  isə rabitəni zəiflədən (baxılan halda rabitə əmələ gətirməyən) molekulyar orbital adlanır.

Ümumiyyətlə, molekulyar orbitala uyğun elektron buludunun paylanma xarakterinə əsasən molekulyar orbital haqqında fikir söyləmək olar. Əgər molekulyar orbitala uyğun elektron buludunun

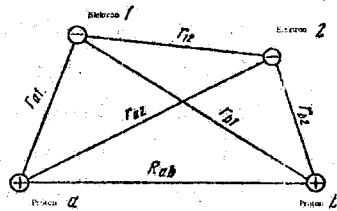
sıxlığı nüvələrarası oblastda sıfırdan fərqlidirsə (molekulyar orbitalın bu oblastda düyün nöqtəsi yoxdursa), o, rabitə yaradan, həmin oblastda elektron buludunun sıxlığı sıfıra bərabərdirsə (molekulyar orbitalın bu oblastda düyün nöqtəsi vardırsa), o, rabitəni zəiflədən və nəhayət, əgər rabitədə iştirak edən atomlardan birinin nüvəsində molekulyar orbitalın düyün nöqtəsi vardırsa, o, rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbital adlanır.

Beləliklə, aydın olur ki, birelektronlu kimyəvi rabitənin yaranmasının elektronların yalnız dalğa xassələrinə malik olmasına əsaslanaraq kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə izah etmək olar.

### § 17. Kovalent rabitə. $H_2$ molekulu

Hidrogen molekulu iki protondan və iki elektrondan ibarət olan dayanıqlı sistemdir. Bu molekulda hissəciklər arasındakı məsafələri 17.1 şəklində göstəriləyi kimi işarə etsək, (9.1) Şredinger tənliyindəki Hamilton operatorunu  $H_2$  molekulu üçün atom vahidlərində (§16) aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (17.1)$$



Şəkil 17.1.  $H_2$  molekulunda hissəciklər arasındakı məsafələr

Onda  $H_2$  molekulu üçün (9.1) Şredinger tənliyini ümumi şəkildə

$$\hat{H}\Psi(1,2) = E\Psi(1,2) \quad (17.2)$$

kimi yazı bilərik. (17.1) ifadəsindən görüldüyü kimi, dəyişənləri ayırmaq mümkün olmadığından (17.2) tənliyinin dəqiq həllini tapmaq olmur. Ona görə də 1927-ci ildə Qaytler və London (17.2)

tənliyini təqribi üsulla həll etmişlər. Onlar belə fərz etmişlər ki, hidrogen atomları arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmayacaq dərəcədə zəifdir və  $H_2$  molekulunun yaranması hidrogen atomları arasında elektron mübadiləsi sayəsində mümkün olur. Bu fərziyyəyə əsasən  $H_2$  molekulunun dalğa funksiyasını

$$\Psi_1(1,2) = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \quad (17.3)$$

kimi yaza bilərik. Burada  $\Psi_a$  və  $\Psi_b$  hidrogen atomlarının (16.2) kimi təyin olunan və normallıq şərtini ödəyən  $1s$  dalğa funksiyalarıdır. Nəzərə almaq lazımdır ki, (16.2) ifadələrinə daxil olan  $r_a$  və  $r_b$  kəmiyyətləri (17.3)-də  $\Psi_a(1)$  və  $\Psi_b(2)$  funksiyaları üçün, uyğun olaraq,  $r_{a1}$  və  $r_{b2}$  kimi götürülməlidir.

(17.3) ifadəsini yazarkən nəzərdə tutulmuşdur ki, 1-ci elektron  $a$ , 2-ci elektron isə  $b$  nüvəsinin yaxınlığında yerləşmişdir. Lakin elektronların seçilməzliyi eyni ehtimalla 1-ci elektronun  $b$ , 2-ci elektronun isə  $a$  nüvəsi yaxınlığında yerləşdiyini fərz edərək  $H_2$  molekulunun dalğa funksiyasını həm də

$$\Psi_2(1,2) = \Psi_a(2)\Psi_b(1) \quad (17.4)$$

kimi yazmağa imkan verir.

Elektronlar dalğa xassəsinə malik olduğundan  $H_2$  molekulunda hər iki elektronun eyni zamanda bir nüvə ətrafında yerləşməsi ehtimalı da vardır (bu halda digər nüvə çılpaq olur) və buna uyğun olaraq aşağıdakı dalğa funksiyalarını da yaza bilərik:

$$\Psi_3(1,2) = \Psi_a(1)\Psi_a(2), \quad (17.5)$$

$$\Psi_4(1,2) = \Psi_b(1)\Psi_b(2). \quad (17.6)$$

Qeyd edək ki, elektronların molekuldakı hərəkəti onların sərbəst atomlardakı hərəkətindən fərqləndiyi üçün (17.3)–(17.6) funksiyaları ayrı-ayrılıqda  $H_2$  molekulunun düzgün (dəqiq) dalğa funksiyası deyildir. Ona görə də baxılan yaxınlaşmada  $H_2$  molekulunun dalğa funksiyasını, kvant mexanikasında superpozisiya prinsipinə uyğun olaraq, (17.3)–(17.6) funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində götürmək olar:

$$\Psi(1,2) = \sum_{i=1}^4 c_i \Psi_i(1,2). \quad (17.7)$$

Burada  $|c_i|^2 - i$ -ci dalğa funksiyasına uyğun olan halin mövcud olması ehtimalını müəyyən edir. Fiziki mülahizələrə əsasən aydındır ki, hər iki elektronun eyni bir nüvənin ətrafında olması və digər nüvənin çılpaq qalması ehtimalı varsa da bu ehtimal nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olmalıdır. Ona görə də (17.7)-də  $c_3 \approx 0$ ,  $c_4 \approx 0$  götürmək olar. Deməli, Qaytler-London yaxınlaşmasında  $H_2$  molekulunun dalğa funksiyası ümumi şəkildə

$$\Psi(1,2) = \sum_{i=1}^2 c_i \Psi_i(1,2) = c_1 \Psi_a(1) \Psi_b(2) + c_2 \Psi_a(2) \Psi_b(1) \quad (17.8)$$

kimi təyin olunur. Burada  $c_1$  və  $c_2$  naməlum əmsalları tapılmalıdır. Bu məqsədlə (17.8)-i (17.2)-də yazaraq, alınan tənliyi sol tərəfdən  $\Psi_j(1,2)$  funksiyasına vuraq və hər iki elektronun koordinatları üzrə inteqrallayaq. Onda  $c_1$  və  $c_2$  məchullarını tapmaq üçün aşağıdakı tənliklər sistemi alınır:

$$\sum_{i=1}^2 (H_{ji} - ES_{ji}) c_i = 0, \quad (j=1,2) \quad (17.9)$$

və ya açıq şəkildə yazsaq

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 &= 0. \end{aligned} \quad (17.10)$$

Burada aşağıdakı işarələmələr qəbul olunmuşdur:

$$S_{11} = S_{22} = \int [\Psi_1(1,2)]^2 dv_1 dv_2 = \int [\Psi_a(1)]^2 dv_1 \int [\Psi_b(2)]^2 dv_2 = 1,$$

(17.11)

$$S_{12} = S_{21} = \int \Psi_1(1,2) \Psi_2(1,2) dv_1 dv_2 = \int \Psi_a(1) \Psi_b(1) dv_1 \int \Psi_a(2) \Psi_b(2) dv_2 = S^2, \quad (17.12)$$

$$H_{11} = H_{22} = \int \Psi_1(1,2) \hat{H} \Psi_1(1,2) dv_1 dv_2 = 2E_H + K, \quad (17.13)$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \Psi_1(1,2) \hat{H} \Psi_2(1,2) dv_1 dv_2 = 2E_H S^2 + A. \quad (17.14)$$

Burada  $S - \Psi_a$  və  $\Psi_b$  funksiyaları arasında çərtmə inteqralı

$$S = \int \Psi_a \Psi_b dv, \quad (17.15)$$

$\hat{H}$ - (17.1) kimi təyin olunan Hamilton operatoru,  $E_H$ -sərbəst



hidrogen atomunun 1s halında

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}}\right)\Psi_a(1) = E_H\Psi_a(1) \quad (17.16)$$

Şredinger tənliyindən tapılmış enerjisi,  $K$ -hidrogen molekulunda hissəciklər arasında Kulon qarşılıqlı təsirlərinin enerjilərinin

$$K = \int \frac{[\Psi_a(1)]^2}{r_{b1}} dV_1 - \int \frac{[\Psi_b(2)]^2}{r_{a2}} dV_2 + \int [\Psi_a(1)]^2 \frac{1}{r_{12}} [\Psi_b(2)]^2 dV_1 dV_2 + \frac{1}{R} \quad (17.17)$$

kimi təyin olunan cəmi,  $A$ -hidrogen molekulunda  $\rho_{ab} = \Psi_a\Psi_b$  mübadilə yük sıxlıqlarının nüvələr ilə və öz aralarında Kulon qarşılıqlı təsirlərinin enerjilərinin

$$A = -S \cdot \int \frac{\rho_{ab}(1)}{r_{a1}} dv_1 - S \cdot \int \frac{\rho_{ab}(2)}{r_{a2}} dv_2 + \int \rho_{ab}(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_{ab}(2) dv_1 dv_2 + \frac{S^2}{R} \quad (17.18)$$

kimi təyin olunan cəmidir.

Göründüyü kimi, (17.9) və ya (17.10)  $c_1$  və  $c_2$  məchullarına nəzərən xətti bircinsli tənliklər sistemidir. Belə sistemin sıfırdan fərqli həllinin olması üçün məchulların əmsallarından düzəldilmiş determinant sıfıra bərabər olmalıdır:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (17.19)$$

(17.11)–(17.14) ifadələrini nəzərə alaraq (17.19) determinantını açsaq

$$H_{11} - E = \pm(H_{12} - ES^2) \quad (17.20)$$

tənliklərini alırıq. Bu tənlikləri sağ tərəfdəki müsbət və mənfi işarəsinə uyğun hər bir hal üçün həll edək.

1) Əvvəlcə (17.20)–də mənfi işarəsinə götürək:

$$H_{11} - E = -(H_{12} - ES^2) \quad (17.21)$$

(17.13) və (17.14)–ü nəzərə almaqla buradan tapırıq ki,

$$E_s = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S^2} = 2E_H + \frac{K + A}{1 + S^2}. \quad (17.22)$$

(17.11)–(17.14) və (17.21) ifadələrini (17.10)–də nəzərə alsaq

$$c_1 - c_2 = 0, \quad c_1 = c_2 \quad (17.23)$$

olduğunu tapırıq. Onda (17.8)–ə əsasən  $H_2$  molekulunun  $E_s$  enerjili halına uyğun dalğa funksiyası üçün

$$\Psi_s(1,2) = c_1[\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad (17.24)$$

ifadəsini yaza bilərik. Burada  $c_1$  naməlum əmsalı  $\Psi_s(1,2)$  dalğa funksiyasının normallıq şərtindən tapılır:

$$1 = \int[\Psi_s(1,2)]^2 dv_1 dv_2 = 2c_1^2(1 + S^2), \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}} \quad (17.25)$$

2) İndi isə (17.20)-də müsbət işarəsini götürək:

$$H_{11} - E = H_{12} - ES^2 \quad (17.26)$$

Buradan

$$E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S^2} = 2E_H + \frac{K - A}{1 - S^2}. \quad (17.27)$$

olduğunu tapırıq ( $E_s$  və  $E_A$ -da simmetrik və antisimmetrik mənasını verən  $s$  və  $A$  indekslərindən istifadə olunmasının səbəbi bir qədər sonra aydın olacaqdır) (17.11)–(17.14) və (17.26)-rı (17.10)-da yazaraq

$$c_1 + c_2 = 0, \quad c_1 = -c_2 \quad (17.28)$$

olduğunu tapırıq. Onda  $H_2$  molekulunun  $E_A$  enerjili halını təsvir edən dalğa funksiyası üçün (17.8)-ə əsasən

$$\Psi_A(1,2) = c_1[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad (17.29)$$

ifadəsini yaza bilərik. Burada  $c_1$  naməlum əmsalı  $\Psi_A$  dalğa funksiyasının normallıq şərtindən tapılır:

$$1 = \int[\Psi_A(1,2)]^2 dv_1 dv_2 = 2c_1^2(1 - S^2), \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S^2)}}. \quad (17.30)$$

Beləliklə, (17.25)-i (17.24)-də və (17.30)-u (17.29)-da yazaraq Qaytler-London metoduna əsasən  $H_2$  molekulunu üçün normallıq şərtini ödəyən və bu molekulun (17.22) və (17.27) kimi təyin olunan  $E_s$  və  $E_A$  enerjili hallarını təsvir edən dalğa funksiyalarını tapmış oluruq:

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)], \quad (17.31)$$

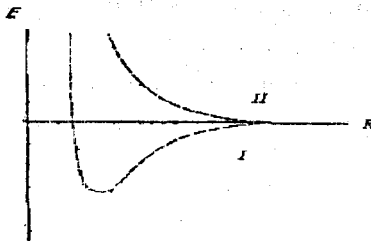
$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S^2)}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)]. \quad (17.32)$$

Göründüyü kimi,  $H_2$  molekulunda elektronların və ya

nüvələrin yerdəyişməsinə nəzərən  $\Psi$ , funksiyası simmetrik,  $\Psi_A$  funksiyası isə antisimmetrikdir.

1904-cü ildə anadan olmuş Valter Qaytler  $H_2$  molekulu üçün (17.24) və (17.29) dalğa funksiyalarını necə tapdıqlarını XX əsrin 60-cı illərində belə xatırlayır: «...Sürixdə dağlardan quru və isti, bəzən isə qaynar qərb küləyinin (almanca bu fyön adlanır) əsdiyi tutqun havalı bir gün idi. Həmin gün mən yuxudan çox gec ayıldım və durduqdan sonra nə iləsə məşğul olmaq halında deyildim. Ona görə də nahardan sonra yatmağa getdim və axşama qədər yatdım. Yuxudan ayılan zaman mənim qarşımda çox aydın şəkildə belə bir mənzərə yarandı: hidrogen molekulunda hidrogen atomlarının dalğa funksiyaları bir-biri ilə müsbət və mənfi işarəsi vasitəsilə onlar arasında mübadilə baş verməsinə uyğun şəkildə əlaqədardırlar. Mən bunu elə bil dünən olmuş kimi xatırlayıram. Mən çox həyəcanlanmışdım və dərhal hər şeyi fikirləşdim və axıra çatdırdım. Tezliklə mənə aydın oldu ki, bu problemdə məhz mübadilə həlledici rol oynayır. Mən Londona (1900-cü ildə anadan olmuş Frits London nəzərdə tutulur) zəng etdim və o, dərhal yanıma gəldi...».

(17.15), (17.17) və (17.18) ifadələrindən görünür ki,  $S, K$  və  $A$  kəmiyyətləri nüvələrarası  $R$  məsafəsindən asılı olmalıdır (§7). Ona görə də  $E_s(R)$  və  $E_A(R)$  enerjiləri də bu məsafədən asılı olacaqdır.  $E_s(R)$  və  $E_A(R)$  funksiyalarının qrafikləri ümumi halda 17.2 şəklindəki kimidir. I qrafik isə  $E_s$  enerjisində, II qrafik isə  $E_A$  enerjisində aiddir.



Şəkil 17.2.  $H_2$  molekulu üçün potensial əyrilər

Bu şəkildən göründüyü kimi,  $E_s$  enerjisi müəyyən kəskin minimuma malik olduğu halda,  $E_A$  enerjisi üçün belə minimum yoxdur. Deməli,

$H_2$  molekulunun  $E_s$  enerjisinə malik olan  $\Psi_s$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan halı dayanıqlı,  $E_A$  enerjisi və  $\Psi_A$  dalğa funksiyası ilə xarakterizə olunan halı isə dayanıqsız olmalıdır. Bunun səbəbini aydınlaşdırmaq üçün nüvələrarası fəzanın ortasında elektron buludunun sıxlığını tapanaq. Bu oblast üçün  $r_a = r_b$  olduğundan  $\Psi_a = \Psi_b$  şərti ödənilir. Ona görə də həmin oblastda  $\Psi_s$  və  $\Psi_A$  dalğa funksiyalarına uyğun elektron buludlarının sıxlığı  $\rho_1 = |\Psi_s|^2 \neq 0$  və  $\rho_2 = |\Psi_A|^2 = 0$  olur.  $H_2$  molekulunda elektron buludunun paylanması sxematik olaraq 17.3 şəklində göstərilmişdir. Bu şəkildən görünür ki,  $H_2$  molekulunun  $\Psi_s$  dalğa funksiyaları ilə təsvir olunan halında nüvələrarası

Şəkil 17.3.  $H_2$  molekulunda elektron buludunun paylanması sxemi oblastda elektron buludunun sıxlığı sıfırdan fərqlidir. Məhz bu mənfi yük nüvələri (protonları) özünə cəzb edərək dayanıqlı kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsini təmin edir.

$H_2$  molekulunun  $\Psi_A$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan halında isə nüvələrarası oblastın ortasında elektron buludunun sıxlığı sıfıra bərabərdir və onun maksimumları bu oblastdan kənarında yerləşir. Ona görə də nüvələrə onları bir-birindən uzaqlaşdıran qüvvələr təsir edir ki, bu da molekulun dissosiyasına səbəb olur.

Qaytler və London metodu ilə hesablamalar nəticəsində  $H_2$  molekulunda nüvələrarası tarazlıq məsafəsi  $R_0 = 0,869 \overset{0}{A}$ , rabitə enerjisi isə  $3,14 eV$  alınır. Lakin bu kəmiyyətlər üçün təcrübədən  $R_0 = 0,74116 \overset{0}{A}$  və  $E_0 = 4,7466 eV$  qiymətləri tapılmışdır. Nəzəriyyə və təcrübə arasındakı bu uyğunsuzluğun səbəbi yəqin ki,  $H_2$  molekulu üçün istifadə olunan dalğa funksiyalarının hidrogen atomlarının

dəyişilməmiş dalğa funksiyalarından qurulması və elektronlar arasında qarşılıqlı təsirin aşkar şəkildə nəzərə alınmamasıdır. Sonralar  $H_2$  molekulu üçün Şredinger tənliyinin daha dəqiq həllini tapmaq məqsədi ilə 1935-ci ildə Ceyms və Kulic 13 həddi, 1960-cı ildə Kolos və Rutan 50 həddi, 1965-ci ildə Kolos və Volniyeviç 100 həddi olan dalğa funksiyasından istifadə etmiş və təcrübi qiymətdən cüzi fərqlənən nəticələr almışlar.

Beləliklə, klassik fizikanın və kimyanın izah edə bilmədiyi hadisəni, yəni  $H_2$  molekulunun əmələ gəlməsini kvant mexanikası müvəffəqiyyətlə izah etmiş oldu.  $H_2$  molekulunda yaranan kimyəvi rabitə kovalent rabitədir. Yuxarıda şərh olunanlardan görüldüyü kimi, kovalent rabitənin yaranmasının mümkünliyünü yalnız kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq izah etmək olar.

İndi isə  $H_2$  molekulunda kovalent rabitənin yaranmasında elektronların spinlərinin nə kimi rol oynadığını araşdıraq.

Qaytler-London metodunda  $H_2$  molekulu üçün istifadə olunan (17.1) Hamilton operatorunun ifadəsinə elektronun spinindən asılı olan hədlər daxil deyildir. Ona görə də  $H_2$  molekulunun spini də nəzərə alan dalğa funksiyası elektronların fəza koordinatalarından asılı olan (17.31) və (17.32) funksiyalarının elektronların spin funksiyalarına hasili kimi götürülə bilər. Bu məqsədlə  $H_2$  molekulu üçün mümkün olan elektron spin funksiyalarını tapmaq lazımdır.  $H_2$  molekulunda iki elektron vardır və onların spinləri bir-birinə ya antiparalel, ya da paralel yönələ bilər.

1) Elektronların spinləri antiparaleldir. Bu halda tam spin  $S=0$ , tam spinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyası  $M_S=0$  və uyğun halın multipletliyi  $\kappa=2S+1=1$  olur, bu hal sinqletdir.

Məlumdur ki, sinqlet halın məxsusi spin funksiyası sistemdə iki elektronun yerdəyişməsinə nəzərən antisimmetrik olmalıdır. Bu isə o deməkdir ki, elektronların spinləri antiparalel olduqda  $H_2$  molekulunun normalanmış spin funksiyası

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ u_{1/2}(\sigma_1)u_{-1/2}(\sigma_2) - u_{1/2}(\sigma_2)u_{-1/2}(\sigma_1) \right] \quad (17.33)$$

kimi olar. Burada  $u_{m_s}(\sigma)$ -elektronun spin funksiyası,  $m_s$ -spin kvant ədədi,  $\sigma$ -spin koordinatıdır ( $m_s = \pm 1/2, \sigma = \pm 1/2$ ).

2) Elektronların spinləri bir-birinə paraleldir. Bu halda tam spin  $S=1$ , onun üstün istiqamət üzrə proyeksiyası  $M_S = 1, 0, -1$  və halın multipletliyi  $\lambda = 2S + 1 = 3$  olur, yəni bu hal tripletdir. Bu halda  $H_2$  molekulunun mümkün olan normalanmış spin funksiyaları aşağıdakı kimidir:

$$\begin{aligned} M_S = 1 & \quad u_{1/2}(\sigma_1)u_{1/2}(\sigma_2) \\ M_S = 0 & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ u_{1/2}(\sigma_1)u_{-1/2}(\sigma_2) + u_{1/2}(\sigma_2)u_{-1/2}(\sigma_1) \right] \\ M_S = -1 & \quad u_{-1/2}(\sigma_1)u_{-1/2}(\sigma_2) \end{aligned} \quad (17.34)$$

Deməli, triplet halın spin funksiyaları elektronların yerdəyişməsinə nəzərən simmetrikdirlər.

İndi isə spini də nəzərə almaqla  $H_2$  molekulunun elektron dalğa funksiyasını tapanq. Məlumdur ki, atom və molekulaların elektron dalğa funksiyası sistemdə iki elektronun yerdəyişməsinə nəzərən antisimmetrik olmalıdır. Bu şərtin ödənməsi üçün biz fəza koordinatlarından asılı olan (17.31) simmetrik  $\Psi_s$  funksiyası ilə antisimmetrik (17.33) spin funksiyasının və (17.32) antisimmetrik  $\Psi_A$  funksiyası ilə simmetrik (17.34) spin funksiyalarının hasilini götürməliyik. Onda  $H_2$  molekulu üçün elektronların spinlərini də nəzərə alan elektron dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi olar:

Sinqlet hal, parahidrogen

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \times \quad (17.35)$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ u_{1/2}(\sigma_1)u_{-1/2}(\sigma_2) - u_{1/2}(\sigma_2)u_{-1/2}(\sigma_1) \right]$$

triplet hal, ortohidrogen

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \times$$

$$\times \begin{cases} u_{1_2}(\sigma_1)u_{1_2}(\sigma_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1_2}(\sigma_1)u_{-1_2}(\sigma_2) - u_{1_2}(\sigma_2)u_{-1_2}(\sigma_1)] \\ u_{-1_2}(\sigma_1)u_{-1_2}(\sigma_2) \end{cases} \quad (17.36)$$

Beləliklə, aydın olur ki,  $H_2$  molekulunun sinqlet, yəni  $\Phi_1$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan halı dayanıqlı haldır. Yuxarıda göstəriləndiyi kimi, bu halda nüvələr arası oblastda mübadilə yük sıxlığı sıfırdan fərqlidir. Bu yük sıxlığı elektronların mübadiləsi sayəsində yaranır. Məhz bu mübadilə qarşılıqlı təsiri cazibə qüvvələrinin meydana çıxmasına və dayanıqlı molekulun yaranmasına səbəb olur. Başqa sözlə, elektronların spinləri antiparalel yönəlmiş iki hidrogen atomu bir-birinə yaxınlaşdıqda sistemin enerjisinin kəskin azalması baş verir və kimyəvi (kovalent) rabitə yaranır. Bu kimyəvi rabitənin yaranmasına səbəb spinləri antiparalel olan elektronların hər iki nüvənin yaxınlığında hərəkət etməsidir ki, bunun da sayəsində nüvələr arasında elektron buludunun sıxlığı böyük olan oblast yaranır və bu mənfi yük nüvələri özünə cəzb edir. Cazibə nəticəsində elektronların və deməli, bütövlükdə sistemin potensial enerjisi azalır və kimyəvi rabitə yaranır.

Hidrogen atomlarında elektronların spinləri bir-birinə paralel olduqda isə nüvələrarası oblastda elektron buludunun sıxlığı sıfır qədər azalır, yəni elektronlar elə bil ki, nüvələrarası fəzadan itələnilir və kimyəvi rabitə yaranmır. Başqa sözlə, elektronların spinləri bir-birinə paralel olduqda onlar arasında mübadilə qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən mübadilə qüvvələri itələmə xarakterli olur.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki,  $H_2$  molekulunun yaranmasında əsas rolü mübadilə qüvvələri oynayır. Qeyd edək ki, mübadilə qüvvələri anlayışı klassik fizikada yoxdur. Bu, sırf kvantmexaniki anlayış olub, elektronların dalğa xassələrinə malik

olması və deməli, seçilməzlik prinsipinə tabe olması ilə əlaqədardır.

Mübadilə qüvvələrinin bir sıra mühüm xüsusiyyətləri vardır. Belə ki, bu qüvvələr elektron buludları bir-birini örtərkən meydana çıxıb bilər və onlar çox kiçik məsafələrdə təsir edə bilən qüvvələrdir.

Mübadilə qüvvələri istiqamətlənmiş təsirə malikdir. Belə ki, bütün istiqamətlərdə təsir edə bilən elektromaqnit qüvvələrindən fərqli olaraq, mübadilə qüvvələri, maksimal örtmə prinsipinə (§ ) görə yalnız müəyyən seçilmiş istiqamətlərdə təsir edirlər. Məsələn, metan ( $CH_4$ ) molekulunda bu qüvvələr karbon atomundan bir-birinə nəzərən yalnız tetraedrik bucaqlar ( $109^{\circ}28'$ ) altında yönələrək  $C-H$  rabitələrinin yaranmasını təmin edirlər.

Mübadilə qüvvələri doyma xassəsinə malikdirlər. Belə ki, ikidən artıq eyni elektron buludlarının bir-birini örtməsi zamanı bu qüvvələr itələmə qüvvələri olur. Məsələn, təbiətdə dayanıqlı  $H_3$  molekulunun mövcud olmaması mübadilə qüvvələrinin məhz doyma xassəsinə malik olması ilə izah olunur. Doğrudan da fərz edək ki, hidrogen molekuluna bir dənə hidrogen atomu yaxınlaşır.  $H_2$  molekulunda spinləri antiparalel yönələn iki elektron olduğundan bu molekul ilə  $H$  atomu arasında spinləri antiparalel olan elektronların mübadiləsi baş verə bilməz. Çünki, belə mübadilə nəticəsində  $H_2$  molekulunda spinləri paralel olan elektronların mübadiləsi baş verməli olardı ki, bu da itələmə qüvvələrinin yaranmasına gətirib çıxarır. Deməli,  $H_2$  molekuluna üçüncü hidrogen atomunun birləşməsi, yəni dayanıqlı  $H_3$  molekulunun yaranması qeyri-mümkündür.

Elektromaqnit qüvvələri isə doyma xassəsinə malik deyildir. Məsələn,  $NaCl$  birləşməsində bir  $Na$  atomunun altı  $Cl$  atomu ilə və əksinə ion rabitəsi yaratması heç də ion rabitəsinin yaranmasında əsas rol oynayan elektrostatik qüvvələrin doyma xassəsinə malik olması ilə deyil,  $Na$  atomunun yaxın ətrafında yerləşə biləcək  $Cl$  atomlarının ölçüsü ilə əlaqədardır.

Beləliklə, aydın olur ki, (17.22) kimi təyin olunan  $E_s$  enerjisinə malik olan və (17.35)  $\Phi_1$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan



parahidrogen molekulu dayanıqlı, (17.36)  $\Phi_2$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunan (17.23)  $E_A$  enerjili ortohidrogen molekulu isə dayanıqsız sistemdir. Parahidrogen molekulu üçün  $S=0$  olduğundan onun maqnit momenti də sıfıra bərabər olur. Deməli, parahidrogen diamaqnit, ortohidrogen isə paramaqnit maddə olmalıdır. Nəzəriyyədən alınan bu nəticələr təcrübi faktlara tam uyğun gəlir.

## § 18. İkiatomlu molekullarda kovalent rabitə

Elektron buludunun paylanması xarakterindən asılı olaraq kimyəvi rabitənin müxtəlif növləri vardır. Belə ki, hər bir növ kimyəvi rabitə üçün elektron buludunun özünəməxsus paylanması olduğundan, aydındır ki, kimyəvi rabitənin növlərinin də sayı əslində çoxdur və özü də bu kimyəvi rabitələri öyrənmək məqsədilə eyni bir metoddan istifadə etmək olmaz. Ona görə də kimyəvi rabitələri öyrənərkən bir neçə limit halına baxılması ilə kifayətlənilir. Digər hallar isə baxılan kimyəvi rabitənin hansı limit halına uyğun gələn növə mənsub olmasından asılı olaraq nəzərdən keçirilir.

Kovalent rabitə elektromənfilikləri bir-birinə bərabər və ya yaxın olan atomlar arasında yaranır.  $H_2$  molekulu üçün Şredinger tənliyini həll edərək Qaytler və London göstərmişlər ki, kovalent rabitənin yaranmasını təmin edən əsasən mübadilə qüvvələridir (§17). Bu qüvvələr elektron buludlarının bir-birini örtüyü oblastda meydana çıxır və elektronların spinləri antiparalel olduqda cazibə, eyni istiqamətdə yönəldikdə isə itələmə xarakterli olurlar. §17-də qeyd edildiyi kimi, dayanıqlı kovalent rabitənin yaranması üçün bu rabitəni əmələ gətirən elektronların spinləri bir-birinə antiparalel olmalıdır. Kovalent rabitə ikielektronlu rabitədir və bu rabitədə iştirak edən atomların hər biri bir dənə elektron təqdim edir.

Müəyyən edilmişdir ki, kovalent rabitənin xassələri onun iki eyni və ya iki müxtəlif atomlar arasında yaranmasından prinsipial şəkildə asılıdır. Məhz buna görə də kovalent rabitə əsas iki növə

bölünür:

1. iki eyni atom arasında yaranan homopolyar kovalent rabitə.
2. iki müxtəlif atom arasında yaranan heteropolyar kovalent rabitə.

Kvant mexanikası təsəvvülərinə əsasən  $A$  və  $B$  atomları arasında yaranan  $A-B$  rabitəsinin dalğa funksiyasını ən ümumi şəkildə

$$\Psi_{A-B} = a\Psi_A + b\Psi_B \quad (18.1)$$

kimi yazmaq olar. Burada  $\Psi_A$  və  $\Psi_B$ , uyğun olaraq,  $A$  və  $B$  atomlarının rabitənin yaranmasında iştirak edən elektronlarının dalğa funksiyaları,  $a$  və  $b$  isə  $\Psi_{A-B}$  funksiyasında  $\Psi_A$  və  $\Psi_B$  funksiyalarının paylarını  $|a|^2$  və  $|b|^2$  kimi təyin edən əmsallardır.

(18.1) ifadəsi  $a=b$  olduqda homopolyar,  $a \neq b$  olduqda isə heteropolyar rabitəyə uyğun gəlir.

Homopolyar kovalent rabitədə elektron buludu hər iki nüvə ətrafında simmetriya (inversiya) mərkəzinə nəzərən simmetrik paylanmış olduğundan bu növ rabitənin dipol momentinin orta qiyməti sıfıra bərabərdir. Başqa sözlə, homopolyar rabitə qeyri-polyardır (məsələn,  $H_2, O_2, Cl_2, N_2$  və s.).

Heteropolyar kovalent rabitədə elektron buludu nüvələrə nəzərən simmetrik paylanmamışdır və elektronmənfililiyi böyük olan atoma doğru sürüşmüş olur. Başqa sözlə, heteropolyar rabitə sıfırdan fərqli sabit dipol momentinə malikdir, yəni o, polyar rabitədir (məsələn,  $LiH, CO, HCl, HF$  və s.).

Qeyd edək ki, homopolyar kovalent rabitəni yalnız orta hesabla qeyri-polyar hesab etmək olar. Belə ki, elektronların dalğa xassəsinə malik olması sayəsində iki eyni atom arasında yaranan kovalent rabitədə hər iki elektronun nüvələrdən birinin yaxınlığında yerləşməsi ehtimalı vardır (yəni bu ehtimal çox kiçik olsa da, hər halda sıfırdan fərqlidir). Bunun da nəticəsində homopolyar kovalent rabitə ani polyarlığa malik olur. Məsələn,  $H_2$  molekulunda müəyyən anda elektron buludunun paylanması  $H^-H^+$  ion cütünün yaranmasına ((17.5) dalğa funksiyası) uyğun ola bilər. Lakin eyni

ehtimalla  $H^+H^-$  ion cütü ((17.6) dalğa funksiyası) yaranır ki, bu da elektron buludunun orta hesabla simmetrik paylanmasına və dipol momentinin orta qiymətinin sıfıra bərabər olmasına gətirir.

Heteropöyal kovalent rabitədə isə elektronların nüvələrdən birinin yaxınlığında olması ehtimalı həmişə böyükdür ( $a \neq b$ ,  $a > b$  və ya  $a < b$ ) və bunun da sayəsində həmin rabitənin dipol momenti sıfırdan fərqli sabit ədəd olur.

## § 19. İon rabitəsi

Əgər (18.1) ifadəsində  $a \ll b$  (və ya  $b \ll a$ ) olarsa,  $A-B$  rabitəsi ion rabitəsi adlanır. Başqa sözlə, ion rabitəsi heteropolyar kovalent rabitənin limit halıdır. Belə ki,  $A$  və  $B$  atomlarının elektromənfilikləri bir-birindən kəskin fərqlənsə, onda bu atomlar arasında rabitə əmələ gələrkən elektron buludu elektromənfiliyi böyük olan atoma doğru sürüşür və bu atomlar əks işarəli elektrik yükünə malik olan ionlara çevrilirlər. Bu ionlar arasında elektrostatik qarışıqlı təsir (Kulon cazibəsi) nəticəsində yaranan kimyəvi rabitə məhz ion rabitəsi adlanır. Məsələn, metal atomları ilə qeyri-metal atomları arasında yaranan kimyəvi rabitə ion rabitəsi hesab oluna bilər. Belə ki, elektromənfiliyi bir-birindən kəskin fərqlənən bu atomların qarışıqlı təsiri zamanı onlar, qeyd etdiyimiz kimi, əks işarəli ionlara çevrilirlər:

$$A = A^+ + e + J_A \quad (19.1)$$

$$B + e = B^- - E_B \quad (19.2)$$

Burada  $J_A$  kəmiyyəti  $A$  atomunun ionlaşma enerjisi,  $E_B$  isə  $B$  atomunun elektrona hərisliyidir.  $A^+$  və  $B^-$  ionları arasında yaranan Kulon cazibə qüvvəsi molekulun yaranmasına səbəb olur və bu zaman müəyyən  $E$  enerjisi ayrılır və ya udulur:

$$A^+ - B^- = A^+B^- + E. \quad (19.3)$$

Nəticədə alınan molekulda ionlar bir-birindən tarazlıq məsafəsi adlanan ehtimal məsafədə yerləşirlər ki, onlar arasında təsir edən itələmə və cazibə qüvvələri bir-birini tarazlaşdırır.

Beləliklə, iki atom arasında ion rabitəsinin əmələ gəlməsini

$$A + B = A^+ B^- + J_A - E_B + E \quad (19.4)$$

kimi tənlik ilə ifadə etmək olar.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, ion rabitəsinin yaranmasında əsas rolu mübadilə qüvvələri deyil, elektrostatik qüvvələr oynayır. Ona görə də ion rabitəsinin yaranması səbəblərini kvant mexanikası yaranmamışdan əvvəl izah edə bilməmişdilər. Belə ki, 1916-cı ildə Kossel ion rabitəsinin əmələ gəlməsini izah edərək göstərmişdir ki, ion rabitəsi ona görə yaranır ki, Mendeleyev cədvəlində hər bir atom özünün elektron örtüyünü uyğun təsirsiz qaz atomunun elektron örtüyünə tamamlamağa çalışır. Məsələn,  $KF$  birləşməsi yaranarkən  $K^+$  ionu  $Ar$  atomunun,  $F^-$  ionu isə  $Ne$  atomunun əsas halının elektron konfigurasiyasına malik olur.

Lakin kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq və (18.1) ifadəsini təhlil edərək ion rabitəsinin təbiətini və yaranması səbəblərini daha dərinədən başa düşmək olar. Belə ki, ion rabitəsi yaranarkən elektronun bir atomdan digərinə, (19.1) və (19.2)-də təsvir olunan kimi, tamamilə keçməsi, elektronun dalğa xassələrinə malik olması sayəsində baş verə bilməz, yəni sırf (100%-li) ion rabitəsinin yaranması mümkün deyildir. Başqa sözlə, ion rabitəsinin yaranmasını «metalların atomları öz valent elektronlarını asanlıqla verir, qeyri-metalların atomları isə bu elektronları hərisliklə qəbul edir» şəklində səthi izah etmək, əlbəttə, düzgün sayıla bilməz. Doğrudan da, belə ion rabitəsinin yaranması (18.1)-də  $a=0, b=1$  olmasına uyğun olardı ki, bu da prinsipcə mümkün deyil. Belə ki, elektron dalğa xassəsinə malik olduğuna görə onun  $A$  nüvəsinin yaxın ətrafında olması ehtimalı çox kiçik olsa da hər halda sıfıra bərabər deyildir ( $a^2 \neq 0$ ). Doğrudan da, hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmiş və təcrübələr vasitəsilə təsdiq olunmuşdur ki,  $NaCl$  birləşməsində ən tipik ion rabitəsi yaranarkən  $Na$  atomundan elektron buludunun yalnız 0,8 hissəsi (80%)  $Cl$  atomuna keçir, 0,2 hissəsi (20%) isə  $Na$  atomunda qalır, yəni  $Na^+Cl^-$  kimi sırf ion rabitəsi deyil, məhz  $Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$  kimi ion rabitəsi əmələ gəlir.

Atomlar arasında qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi üçün hələ 1907-ci ildə *Q.Mi* aşağıdakı ifadəni təklif etmişdir:

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \quad n > m. \quad (19.5)$$

Burada  $A$  və  $B$  müsbət sabit ədədlərdir,  $n > m$  şərti isə göstərir ki, müsbət işarəli hədd daha böyük pay verir. Belə ki,  $r \rightarrow 0$  olduqda ikinci hədd daha sürətlə sonsuzluğa,  $r \rightarrow \infty$  olduqda isə sıfıra yaxınlaşır. Bu isə o deməkdir ki, böyük məsafələrdə atomlar arasında cazibə, kiçik məsafələrdə isə itələmə qüvvələri üstünlük təşkil edir.

İki atom arasındakı qarşılıqlı təsirin  $u(r)$  potensial enerjisi üçün sonralar təklif olunan ifadələr nəzəri cəhətdən daha yaxşı əsaslandırılmış olsalar da *Mi* potensialı ilə müqayisədə daha yaxşı olan nəticələrə gətirmədikləri və onların tətbiqi böyük riyazi cətinliklərlə qarşılaşdığı üçün əsasən (19.5) ifadəsindən istifadə olunur.

Birqat ionlar arasındakı qarşılıqlı təsire baxdıqda BS vahidlər sistemində (19.5)-də  $A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$  və  $m=1$ , SQSE sistemində isə  $A = e^2$  və  $m=1$  götürülür.

Atomlar arasındakı  $r_0$  tarazlıq məsafəsi üçün  $u(r_0)$  kəmiyyətini (19.5) *Mi* potensialı vasitəsilə hesablayaq. Bu məqsədlə naməlum  $B$  parametrini təcrübi yolla təyin oluna bilən  $r_0$  kəmiyyəti ilə ifadə edək.  $r = r_0$  nöqtəsində  $u(r)$  funksiyası minimuma malik olduğundan

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad (19.6)$$

şərtini yazı bilərik. Onda (19.5) və (19.6)-ya əsasən

$$B = \frac{m}{n} A r_0^{n-m} \quad (19.7)$$

olduğunu tapırıq.

(19.7)-ni (19.5)-də nəzərə alsaq

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{m}{n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n \right] \quad (19.8)$$

olar. Burada  $r_0$ , sadəcə olaraq, atomların nüvələri arasındakı tarazlıq məsafəsidir və molekulda həmin məsafəni təyin etmək olur.

(19.8)-ə əsasən potensial enerjinin  $u_{\min}^{(r)} = u(r_0)$  minimum qiyməti

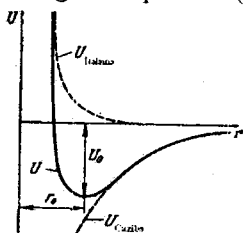
$$u(r_0) = -\frac{A}{r_0^m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \quad (19.9)$$

olar. Birqat ionlardan ibarət olan ikiatomlu molekul üçün (19.9) aşağıdakı şəkllə düşür:

$$u(r_0) = -\frac{e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (19.10)$$

Bu ifadə bəzən Born düsturu da adlanır.

$u = f(r)$  asılılığının qrafiki (19.1) şəklində göstərilmişdir. Bu qrafikdə



Şəkil 19.1. İonlardan ibarət olan molekul üçün potensial enerji qrafikləri

minimum nöqtəsi  $r_0$  tarazlıq məsafəsinə və tarazlıq halının  $u_0$  enerjisinə uyğun gəlir. Elektrostatik cazibə qüvvələrinin təsiri kovalent (mübadilə) qüvvələrin təsirinə nisbətən daha böyük məsafələri əhatə etdiyindən ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirin potensial enerji əyrilərinin sıfıra yaxınlaşması nisbətən ləng baş verir.

Beləliklə, birvalentli kimyəvi elementlərin atomları arasında yaranmış  $A^+B^-$  ion rabitəsinin  $E_{AB}$  enerjisi

$$E_{AB} = \frac{e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) + E_B - J_A \quad (19.11)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada  $R_0$ -ionlar arasındakı tarazlıq məsafəsi,  $e$ - elektronun yükü,  $n$  isə ionun təbiətindən asılı olan tam

ədəddir. Məsələn,  $He, Ne, Ar, Kr$  və  $Xe$  təsirsiz qaz atomlarının elektron konfigurasiyasına malik olan atomlar üçün  $n$ , uyğun olaraq, 5, 7, 9, 10, 12 olur. Qeyd edək ki, (19.11)-də birinci hədd  $n$ -in qiymətlərinə o qədər də həssas deyildir. Məsələn, biz  $n=11$  əvəzinə  $n=9$  götürsək, həmin həddin hesablanmasında xəta 2% olacaqdır. Doğrudan da,

$$\left(1 - \frac{1}{11}\right) - \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \frac{10}{11} - \frac{8}{9} = \frac{2}{99} \approx 0,02$$

alırıq.

Misal olaraq  $KCl$  qaz molekulu üçün  $E_{AB}$  kəmiyyətini hesablayaq. ( $R_0 = 2,67 \text{ \AA}$ ,  $E_{Cl} = 3,61 \text{ eV}$ ,  $J_K = 4,34 \text{ eV}$ ). Bu halda  $n=9$  götürülməlidir. Onda (19.11)-ə əsasən

$$\begin{aligned} E_{KCl} &= \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2,67 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{9}\right) + 3,61 - 4,34 = \\ &= 4,79 + 3,61 - 4,34 = 4,06 \text{ eV} = 93,6 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}. \end{aligned} \quad (19.12)$$

Burada  $1 \text{ erg} = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}} \text{ eV}$  olduğu nəzərə alınmışdır.

(19.12)-də alınan qiymət  $KCl$  molekununun rabitə enerjisi üçün təcrübədən tapılan  $101 \text{ kkal/mol}$  qiymətinə yaxındır, lakin bu qiymətlər üst-üstə düşmür. Bu uyğunsuzluğun səbəbi, əlbəttə ki, elektronların dalğa xassələrinə malik olması sayəsində sırf ion rabitəsinin mümkün olmaması, yəni baxdığımız halda  $K^+$  və  $Cl^-$  kimi ionların yaranmamasıdır. Bunu aşağıdakı fakt da sübut edir. Əgər  $KCl$  molekulu  $K^+$  və  $Cl^-$  ionlarından ibarətdirsə, nüvələrarası  $2,67 \text{ \AA}$  məsafəsinə uyğun olan dipol momenti  $12,8D$  olardı; həqiqətdə isə  $KCl$  molekununun dipol momenti  $11,05D$ -dir.

$Z_1 e$  və  $Z_2 e$  yüklərinə malik çoxqat ionlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekul üçün (19.10) ifadəsi

$$u(r_0) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (19.13)$$

kimi yazılmalıdır. Lakin (19.13) ifadəsi (19.12)-yə nisbətən çox az

istifadə olunur. Çünki belə molekullarda kimyəvi rabitə ion rabitəsindən çox fərqlənir və ona görə də (19.13) ifadəsi kobud yaxınlaşmadır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, ion rabitəsi heteropolyar rabitənin limit halıdır. Ona görə də heteropolyar rabitəni nəzərdən keçirərkən bu rabitənin kovalent və ya ion xarakterli olmasını müəyyən etmək lazımdır. Əgər baxılan heteropolyar rabitədə elektron buludunun paylanması kovalent rabitə və ya ion rabitəsi üçün xarakterik olan paylanmaya yaxındırsa, onda bu rabitəni, uyğun olaraq, kovalent rabitə və ya ion rabitəsi adlandırırlar.

Kovalent rabitəni və ion rabitəsini bir-birindən fərqləndirən aşağıda göstərilən bir sıra xüsusiyyətlər vardır.

1. İon rabitəsinin dipol momenti kovalent rabitənin dipol momentindən xeyli böyükdür və 9–12D olur. Kovalent rabitənin dipol momenti isə ya sıfıra bərabərdir (homopolyar rabitə), ya da çox kiçikdir (elektromənfiliyi bir-birinə yaxın olan atomlar arasında yaranan heteropolyar rabitə).

2. Məlumdur ki, kovalent rabitələr doyma və fəzada dəyişməz istiqamətdə yönəlmə xassəsinə malikdirlər (§17). Lakin ion rabitəsi bu xassələrə malik deyildir. Doğrudan da, ionları yüklü kürəciklər kimi təsəvvür etsək, hər bir belə kürəciyin yaratdığı elektrik sahəsinin qüvvə xətləri fəzada bütün radial istiqamətlərdə müntəzəm yönəlmişdir. Ona görə də hər bir ion əks işarəli yükə malik olan ionu istənilən istiqamətdə özünə cəzb edə bilər, yəni ion rabitəsi fəzada istiqamətlənmə (yönəlmə) xassəsinə malik deyildir. Digər tərəfdən, aydındır ki, əks işarəli iki ionun bir-birilə qarşılıqlı təsiri ionların yaratdığı elektrostatik sahələrin tam qarşılıqlı kompensasiyasına səbəb ola bilməz. Məhz buna görə də həmin ionlar əks işarəli başqa ionları da digər istiqamətlərdə özünə cəzb edə bilər. Deməli, ion rabitəsi doyma xassəsinə də malik deyildir.

Məsələn, §17-də qeyd olunduğu kimi,  $NaCl$  kristalında hər bir ion altı yaxın qonşu ionla rabitə əmələ gətirir, yəni hər bir ionun koordinasiya ədədi 6-dır. Lakin bu heç də ion rabitəsinin doyması ilə deyil,  $Na$  və  $Cl$  atomlarının ölçüsü ilə əlaqədardır.



3. İon rəbitəsi sayəsində yaranan birləşmələr bərk halda ion kristalları. kovalent rəbitə nəticəsində yaranan molekullardan təşkil olunmuş birləşmələr isə molekulyar kristallar adlanır. Kulon qüvvələri doyma xassəsinə malik olmadığına görə ion kristalında hər bir ion istənilən sayda digər ionlarla qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Məhz bu baxımdan ion kristalı nəhəng bir molekuldur. Molekulyar kristallarda qonşu molekullar bir-biri ilə örtmə (mübadilə) qüvvələri ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilmir. Çünki bu qüvvələr doyma xassəsinə malikdir. Ona görə də molekulda hər bir atom bu molekulun digər atomu ilə kovalent rəbitədə olduğu üçün qonşu molekuldakı atom ilə kovalent rəbitə yarada bilməz. Molekulyar kristallarda molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir Van-der-Vaals qüvvələri vasitəsilə baş verir (§22).

Məhz yuxarıda deyilənlərə əsasən ion kristallarının ərimə temperaturunun molekulyar kristalların ərimə temperaturundan nə üçün xeyli yüksək olduğu başa düşülür. Doğrudan da, çox da yüksək olmayan temperaturlarda bir çox kovalent birləşmələr ( $H_2, O_2, Cl_2, CH_4$  və s.) artıq qaz halında olur. İon birləşmələri isə adi şəraitdə kristal maddələrdir və onlar üçün  $NaCl, CsCl$  və s. kimi iki ionlu molekul anlayışı öz mənasını itirir. Hər bir kristal külli miqdarda ionlardan ibarət olan nəhəng bir molekuldur:  $Na_nCl_n, Cs_nCl_n$  və s.

4. İon birləşmələrinin sulu məhlulları elektrik cərəyanını yaxşı keçirdiyi halda, kovalent birləşmələrin sulu məhlulları praktik olaraq dielektrikdirlər.

5. Kimyəvi rəbitənin enerjisinə görə də onun ion və ya kovalent xarakterli olduğunu müəyyən etmək olar. Belə ki,  $A-B$  kovalent rəbitəsinin enerjisi  $A-A$  və  $B-B$  kovalent rəbitələrinin enerjilərinin cəminin yarısına bərabərdir:

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (19.14)$$

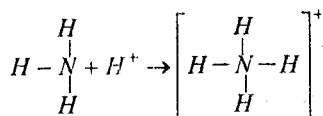
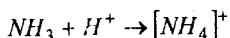
İon rəbitəsi üçün isə (19.14) şərti ödənmir.

## § 20. Donor - akseptor rabitəsi

Məlumdur ki, dayanıqlı kovalent rabitə spinləri antiparalel olan iki elektron tərəfindən yaranır (§17). Belə ki, məsələn,  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $O_2$  və s. kimi ikiatomlu molekullar yaranarkən hər bir atom bir elektron təqdim edir və bu elektronların spinləri bir-birinə antiparalel olmalıdır. Çoxatomlu molekullarda ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  və s.) da kovalent rabitə (§17) spinləri antiparalel yönəlmiş elektronlar vasitəsilə yaranır. Lakin bir sıra hallarda kovalent rabitə bir atom tərəfindən spinləri antiparalel olan 2 elektron, digər atom tərəfindən isə boş atom orbitalı təqdim edilməklə yaranır. Bu qayda ilə yaranan kovalent rabitə donor-akseptor rabitəsi adlanır. Elektron cütünü təqdim edən atom donor, boş orbitalı təqdim edən atom isə akseptor hesab olunur.

Qeyd edək ki, donor-akseptor qarşılıqlı təsiri bir çox kimyəvi reaksiyaların ilkin mərhələsində özünü büruzə verir, kataliz proseslərinin əsasını təşkil edir, məhlullarda molekul və ionların solvatlaşmasını təmin edir və bir çox yeni birləşmələrin yaranmasına səbəb olur.

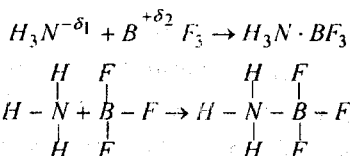
Misal olaraq, protonun ammiaka birləşməsi nəticəsində ammoniumun müsbət ionunun yaranmasına baxaq:



Azot atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z^{\uparrow}$  kimidir.  $NH_3$  molekulunda kimyəvi rabitələrin yaranmasında  $2s$ -elektron cütü tam iştirak etmir (hibridləşmə baş vermir, § ). Ona görə də azot atomunun  $2s$ -elektronları sərbəst və ya bölünməz elektron cütü adlanır.  $[NH_4]^+$  ionu yaranarkən azot atomunun  $2s$ -bölünməz elektron cütü proton tərəfindən cəzb

olunaraq ona uyğun elektron buludu deformasiyaya uğrayır, protonu öz daxilinə alır və nəticədə donör-akseptor tipli kovalent rabitə yaranır.

Donör-akseptor rabitəsi iki molekul arasında da yarana bilər. Misal olaraq  $BF_3$  və  $NH_3$  molekulaları arasında donör-akseptor rabitəsinin yaranmasına baxaq:



Burada  $BF_3$  molekulunda müsbət effektiv yükə malik olan  $B$  atomu elə bil ki, boş orbitala malikdir və akseptor rolunu oynayır.  $NH_3$  molekulunda mənfi effektiv yükə malik olan  $N$  atomu bölünməz elektron cütünə malikdir və donör rolunu oynayır.

Yuxarıdakı misallardan görüldüyü kimi, donör-akseptor rabitəsi kovalent rabitənin və ion rabitəsinin elə bil ki, müəyyən kombinasiyasıdır. Donör-akseptor rabitəsinin dipol momenti digər kovalent rabitələrin dipol momentinə nisbətən xeyli böyük olur. Buna görə də donör-akseptor rabitəsinin yaranma mexanizmini göstərmək məqsədilə bəzən ox işarəsindən istifadə edilir:  $H_3N \rightarrow BF_3$ .

Molekullar arasında yaranan donör-akseptor rabitəsinin enerjisi  $6-12kC/mol$  ilə  $200-250kC/mol$  intervalında dəyişir. Görüldüyü kimi, bu interval çox böyük olub, Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirinin (§22) enerjisindən atomlararası adi kovalent rabitənin (§17) enerjisinə qədər olan bir oblastı əhatə edir.

Molekullar arasında baş verən donör-akseptor qarşılıqlı təsiri, bir çox hallarda, maddənin qaz halından maye və bərk aqreğat hallarına keçməsinə təmin edir. Məsələn, qaz halında berillium diftor  $BeF_2$  xətti molekulardan ibarətdir. Berillium atomunun boş orbitalının və flor atomunun bölünməz elektron cütünün hesabına  $BeF_2$  molekulaları arasında donör-akseptor rabitəsinin yaranması mümkündür. Belə imkan aşağı temperaturlarda reallaşır və  $BeF_2$

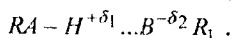
molekulları birləşərək  $Be_nF_{2n}$  polimer molekulunu əmələ gətirirlər. Bu polimer berillium diftor kristalı adlanır və həmin kristalda hər bir  $Be$  atomu 4 dənə donor-akseptor kovalent rabitəsində iştirak edir.

Biz yuxarıda Mendeleyev cədvəlindəki 2-ci dövr elementlərinin atomlarının bölünməz  $2s$ -elektron cütünün iştirakı ilə yaranan donor-akseptor rabitəsini nəzərdən keçirdik. Bu rabitə qeyri-metal atomunun təqdim etdiyi elektron cütü və metal atomunun təqdim etdiyi boş orbitalın iştirakı ilə yaranır, yəni qeyri-metal atomu donor, metal atomu isə akseptor rolunu oynayır. Lakin Mendeleyev cədvəlində əlavə yarımqrupların  $(n-1)d$ nsnp-valent elektronları olan elementlərinin atomlarında bölünməz elektron cütü  $d$ -elektronlar ola bilər. Bu halda metal atomu donor, qeyri-metal atomu isə akseptor rolunu oynayır. Bu zaman yaranan kimyəvi rabitə tərs donor-akseptor rabitəsi və ya dativ rabitə adlanır. Göründüyü kimi, tərs donor-akseptor (dativ) tipli kovalent rabitə keçid qruplarına mənsub olan kimyəvi elementlərin iştirak etdiyi birləşmələr əmələ gəldikdə yarana bilər.

## § 21. Hidrogen rabitəsi

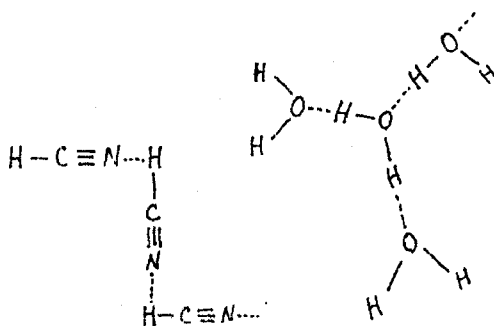
Təcrübi faktlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, hidrogen atomu hər biri heç olmasa bir bölünməz elektron cütünə malik olan iki elektromənfi atom arasında kimyəvi rabitə əmələ gətirə bilər. Bu növ kimyəvi rabitə hidrogen rabitəsi adlanır. Aralarında hidrogen rabitəsi yaranan atomlar müxtəlif molekulların və ya eyni bir molekulun tərkibinə daxil ola bilər. Məhz buna görə də molekullararası və molekul daxili hidrogen rabitəsi kimi anlayışlardan istifadə olunur. Hidrogen rabitəsini nöqtələrlə göstərmək qəbul edilmişdir.

Molekullararası hidrogen rabitəsini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Burada hidrogen atomu elektromənfiliyi böyük olan  $A$  atomu ilə kovalent rabitədə olduğu üçün onun elektron buludu  $A$  atomuna tərəf sürüşmüşdür və bunun nəticəsində  $O$ , müsbət  $\delta_1$  effektiv yükünə malik olmuşdur və ya adətən deyildiyi kimi, protonlaşmışdır. Bu protonlaşmış hidrogen atomu ilə qonşu molekulun  $B$  atomunun bölünməz elektron cütü arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir nəticəsində hidrogen rabitəsi yaranır. Hidrogen rabitəsinin yaranmasının əsas səbəbi müsbət polyarlaşmış hidrogen atomunun çox kiçik ölçüyə malik olması və onunla kovalent rabitədə olmayan mənfəi polyarlaşmış qonşu atomun elektron örtüyünə daxil ola bilməsidir. Məhz buna görə də hidrogen rabitəsi yaranarkən elektrostatik qarşılıqlı təsirlə yanaşı donör-akseptor qarşılıqlı təsiri də mühüm rol oynayır.

Hidrogen rabitəsinə misal olaraq sinil turşusu molekulaları və su molekulaları arasındakı rabitəni göstərmək olar:



Qeyd edək ki, su molekulunda oksigen atomunun iki dənə bölünməz elektron cütü və iki dənə hidrogen atomu olduğuna görə hər bir su molekulunu dörd dənə hidrogen rabitəsi yarada bilər. Buzun kristallik quruluşu məhz bununla izah olunur.

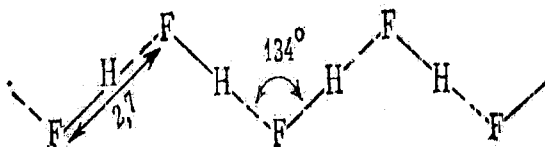
Hidrogen rabitəsinə yaradan hidrogen atomu heç də əlaqələndirdiyi atomlar (bu atomlar hətta eyni olsa belə) arasındakı məsafənin ortasında yerləşmir;  $O$ , kovalent rabitədə olduğu atoma daha yaxın yerləşir. Məsələn, suda  $O-H$  kovalent rabitəsinin

uzunluğu  $0,9A$  olduğu halda,  $O...H$  hidrogen rabitəsinin uzunluğu  $1,76A$ -dir. Buradan da aydın olur ki, hidrogen rabitəsinin enerjisi kovalent rabitənin enerjisindən çox kiçik olmalıdır. Məhz buna görədir ki, buz əriyərkən hidrogen rabitələrinin  $\sim 15\%$ -i, suyu  $40^{\circ}S$  temperatürə qədər qızdırdıqda isə bu rabitələrin  $\sim 50\%$ -i qırılır. Su buxarında isə hidrogen rabitələri praktik olaraq yoxdur.

Müəyyən edilmişdir ki, hidrogen rabitəsinin enerjisi kovalent rabitənin enerjisindən adətən bir tərtib (yəni,  $\sim 10$  dəfə) kiçik olduğu halda, Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirin enerjisindən ümumiyyətlə böyükdür və  $8 - 40 kC/mol$  intervalında qiymət alır. Hidrogen rabitəsi tərkibinə elektromənfililiyi böyük olan atomlar daxil olan birləşmələr üçün daha xarakterikdir. Məsələn, azot ( $8 - 21 kC/mol$ ), oksigen ( $13 - 29 kC/mol$ ), fluor ( $25 - 40 kC/mol$ ) atomları daxil olan birləşmələrdə hidrogen rabitəsi xlor və kükürd atomları daxil olan birləşmələrdəkinə nisbətən daha möhkəm olur.

Hidrogen rabitəsi kristallaşma, həllolma, kristalhidratların yaranması, elektrolitik dissosiasiya, molekulların bir-biri ilə birləşməsi proseslərində mühüm rol oynayır. Hidrogen rabitəsi anlayışı həm də üzvi birləşmələr, polimerlər və zülallar kimyasında mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

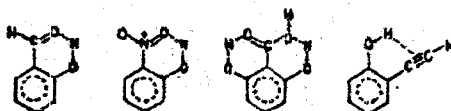
Məsələn, bərk, maye və hətta qaz halında olan hidrogen floridin  $FH$  molekulları hidrogen rabitəsinin yaranması sayəsində ziqzaqvari zəncir şəklində birləşir:



Burada  $F - F$  məsafəsi  $2,7A$ ,  $HFH$  bucağı isə  $134^{\circ}$ -dir.

Yuxarıda baxılan misallar molekullararası hidrogen rabitəsinə aiddir. Bəzi hallarda hidrogen rabitəsi eyni bir molekulun müxtəlif

hissələrini birləşdirir, yəni molekul daxili hidrogen rabitəsi yaranır. Molekul daxili hidrogen rabitəsinin yaranması əsasən üzvi maddələrin molekullarında baş verir. Əksər hallarda hidrogen atomu müstəvi altıbucaqlı həlqəyə daxil olur; əgər belə tsiklin yaranması çətindirsə, onda molekul daxili hidrogen rabitəsi yaranmır. Molekul daxili hidrogen rabitəsinin yaranmasına aid misal olaraq aşağıdakı molekulaları göstərmək olar:



Burada *o*-etinilfenol molekulu xüsusi maraq kəsb edir. Belə ki, bu molekulda hidrogen rabitəsi üçqat rabitənin  $\pi$ -elektronları hesabına yaranır.

Hidrogen rabitəsi, demək olar ki, hər yerdə - üzvi kristallarda (onlarda *C*, *H* və *O* atomları var), zülallarda (onlarda *C*, *H* və *N* atomları var), polimerlərdə və canlı orqanizmlərdə təzahür edir. Belə fərz olunur ki, yaddaş da hidrogen rabitələrinə malik olan konfigurasiyalarda informasiyanın saxlanması ilə əlaqədardır. Hidrogen rabitəsinin belə ən çox yayılması isə su molekulalarının hər yerdə mövcud olması ilə əlaqədardır.

Nəhayət, qeyd edək ki, hidrogen rabitəsinin təbiəti hələ də axıra qədər məlum deyildir. Ümumiyyətlə isə hidrogen rabitəsinin yaranmasında həm dipol-dipol qarşılıqlı təsiri, həm polyarlaşma effekti və həm də donör-akseptor qarşılıqlı təsiri rol oynayır. Hidrogen rabitəsinin kvantmexaniki metodlarla öyrənilməsi zamanı meydana çıxan çətinliklər ondan ibarətdir ki, hesablamaların xətası bu rabitənin enerjisindən xeyli böyükdür. Bu baxımdan molekulyar orbitalar metodu (§11) əsasında daha yaxşı nəticələr əldə ediləcəyi güman olunur.

## § 22. Metallik rabitə

Çoxlu miqdar təcrübi faktlar göstərir ki, metallar bir sıra xüsusiyyətlərinə görə kovalent və ion birləşmələrindən fərqlənirlər:

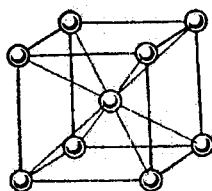
1. metallar yüksək elektrik və istilikkeçiriciliyinə malikdirlər;

2. adi şəraitdə bütün metallar, civə istisna olmaqla, kristal maddələrdir və özü də bu kristallarda hər bir atomun koordinasiya ədədi böyükdür.

Bu fərqlər göstərir ki, metallarda özünə məxsus kimyəvi rabitə mövcuddur və məhz buna görə də metallik rabitə anlayışından istifadə edilir.

Metalların yuxarıda göstərilən birinci xarakterik xüsusiyyətindən görünür ki, elektronların heç olmasa bir hissəsi baxılan metal parçasının bütün həcmi boyunca sərbəst hərəkət edir. Digər tərəfdən metalların kristallıq quruluşu malik olması göstərir ki, metallarda atomlar bir-biri ilə lokallaşmış ikielektronlu rabitə ilə birləşməmişlər. Çünki atomun valent elektronlarının sayı kristalda bütün qonşu atomlarla belə rabitələr əmələ gətirmək üçün kifayət etməz.

Məsələn, litium həcmdə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsə malikdir və onun hər bir atomunun kristalda səkkiz yaxın qonşusu vardır (şəkil 22.1). Belə quruluşda ikielektronlu rabitələrin yaranması üçün litium atomu səkkiz elektron təqdim etməli idi. Bu isə mümkün deyildir, çünki litium atomunun yalnız bir dənə valent elektronu vardır.



Şəkil 22.1. Litium kristalında atomların yerləşməsi

Metallarda kimyəvi rabitənin, yəni metallik rabitənin təbiətini litium misalında aşağıdakı kimi izah etmək olar. Litium kristalında qonşu atomların orbitalları bir-birini örtür. Hər bir atom rabitə yaratmaq üçün dörd valent orbitalı və cəmiyi bir elektron təqdim edir. Deməli, metalın kristalında elektronların sayı orbitalların



sayından azdır. Buna görə də elektronlar bir orbitaldan digərinə keçə bilər və məhz bu da metal kristalında bütün atomlar arasında kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində elektronların iştirakını təmin edir. Metal atomları üçün ionlaşma potensialı kiçik olduğundan, valent elektronları atomdan asanlıqla qopur və kristalın bütün həcmi boyunca hərəkət edirlər. Elektronların bu cür hərəkət edə bilməsi isə metalların həm də elektrik keçiriciliyini təmin edir.

Beləliklə, kovalent və ion birləşmələrindən fərqli olaraq, metallarda az sayda elektronlar, bütün həcm üzrə hərəkət edərək, çoxlu sayda atomlar (daha doğrusu, atom gövdələri) arasında rabitə yaradır. Başqa sözlə, metallarda lokallaşmamış kimyəvi rabitə mövcuddur. Məhz buna görə də bəzən metallara bir-biri ilə elektron qazı ilə rabitələnmiş müsbət yüklü ionlardan ibarət olan kristal kimi baxırlar.

Qeyd edək ki, metallik rabitə özünü həm də növbələşən birqat və ikiqat rabitələrə malik olan bəzi molekularda da göstərir. Məsələn, polimer zəncirlərində  $\pi$ -rabitələr lokallaşmamışlar, yəni bu rabitələri əmələ gətirən  $\pi$ -elektronlar, metallarda olduğu kimi, bütün zəncir boyunca hərəkət edirlər. Eyni ilə belə mənşərə benzol həlqəsində də müşahidə olunur.

Metallik rabitə qeyri-lokallıq xassəsinə malik olduğu üçün onu molekulyar orbitalar nəzəriyyəsi (§11) vasitəsilə təsvir etmək daha məqsədəuyğundur.

### § 23. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri

Molekullar arasında donör-akseptor qarşılıqlı təsirindən (§20) başqa elektrostatik qarşılıqlı təsir də baş verir. Bu qarşılıqlı təsir hər iki molekulun polyarlaşması, yəni dipol momentinə malik olması nəticəsində yaranır. Belə elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri qazlar və mayələr üçün məlum olan Van-der-Vaals tənliyinə də daxil olduğundan çox zaman həmin qüvvələr Van-der-Vaals qüvvələri adlanır.

Ümumiyyətlə isə, atomların elektron verməsi olmadan

molekullar arasında baş verən qarşılıqlı təsir Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri adlandırılır. Molekulların elektron örtükləri bir-birini örtmədiyi məsafələrdə onlar arasında yalnız cazibə qüvvələri təsir edir. Molekullar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirin dispersiya, oriyentasiya və induksiya qarşılıqlı təsiri kimi üç əsas növü vardır. Bunlardan ən universal olanı, yəni bütün hallarda təzahür edən dispersiya qarşılıqlı təsiridir. Molekullar arasında dispersiya qarşılıqlı təsiri onlarda yaranan ani dipol momentlərinin bir-birini cəzb etməsi nəticəsində baş verir. Belə ki, molekullar bir-birinə yaxınlaşarkən onlarda yaranan mikrodipolların oriyentasiyası artıq bir-birindən asılı olur və onların müxtəlif molekullarda yaranması və yox olması sinxron (eyni ahənglə) baş verir. Müxtəlif molekullarda mikrodipolların sinxron yaranması və yox olması onların cəzb olunması ilə müşayiət olunur. Mikrodipolların yaranması və yox olması sinxron olmazsa molekullar arasında itələmə baş verir.

Yuxarıda deyilənləri bir-birinə yaxın yerləşən iki molekulda elektronların fazaca uzlaşmış hərəkətinin nəticəsi kimi izah etmək olar. Bunun üçün molekullar bir-birindən elə məsafədə yerləşməlidir ki, müxtəlif molekullardakı elektronların qarşılıqlı təsiri onların hərəkətində uzlaşma yarada bilsin. Bu halda molekullardan birində elektron, məsələn, sol tərəfə uzaqlaşdığı anda bu molekulun sağ tərəfi ani müsbət yükə malik olur. Baxılan molekuldan sağ tərəfdə yerləşmiş digər molekulda da elektron sol tərəfdə yerləşdiyindən ani dipollar arasında cazibə qüvvəsi yaranır. Dispersiya qüvvələri hesabına alçaq temperaturlarda dayanıqsız molekullar yarana bilər. Belə ki, çox aşağı temperaturlarda  $Ne_2, Ar_2, Xe_2, XeN, Ca_2, Hg_2$  və s. kimi molekulların mövcud olduğu məlumdur. Belə molekulların mövcud olması üçün onların istilik hərəkətinin enerjisi Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirinin enerjisindən kiçik olmalıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, dispersiya qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisi molekulların  $J_1$  və  $J_2$  ionlaşma potensiallarından və  $\alpha_1$  və  $\alpha_2$  polyarlığından asılıdır:

$$E_{disp} = -\frac{3}{2} \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (23.1)$$

Burada  $r$ -molekullar arasındakı məsafədir.

Dispersiya qarşılıqlı təsiri kvantmexaniki xarakterlidir. Belə ki, kvant mexanikasına görə molekulun daxilində hissəciklər həmişə, hətta mütləq sıfır temperaturda belə, kəsilməz hərəkət edirlər. Dispersiya qarşılıqlı təsiri anlayışı da elektronların bu hərəkətinin işığın dispersiyasına (müxtəlif dalğa uzunluğuna malik olan işıq şüalarının müxtəlif cür sınımasına) səbəb olması ilə əlaqədar olaraq meydana çıxmışdır. Dispersiya qarşılıqlı təsirinin nəzəriyyəsi 1930-cu ildə London tərəfindən verilmişdir. O, müəyyən etmişdir ki, dispersiya qarşılıqlı təsirinin enerjisi

$$E_{disp} = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha^2}{r^6} \quad (23.2)$$

kimi təyin oluna bilər. Burada  $h$ -Plank sabiti,  $\alpha_0$  -rəqslərin  $T=0$  mütləq sıfır temperaturda  $E_0 = h\nu_0/2$  sıfıncı enerjisinə uyğun olan tezlik,  $\alpha$  -polyarlıqdır.

(23.2)-də  $h\nu_0$  kəmiyyətini təqribən ionlaşma potensialına bərabər götürmək olar.

Oreyentasiya qarşılıqlı təsiri polyar molekullar arasında baş verir. Bu qarşılıqlı təsir çox zaman dipol-dipol qarşılıqlı təsiri də adlanır. Belə ki, əgər molekullar sabit dipol momentinə malikdirsə, onlar bir-birinə yaxınlaşarkən xaotik istilik hərəkəti nəticəsində elə tərzdə yönəlirlər ki, onlar arasında qarşılıqlı təsirin enerjisi minimum olsun. Bunun üçün elektrik dipollarının müxtəlif yüklü ucları bir-birinə qarşı yerləşməlidir.

İstilik hərəkəti molekulların qarşılıqlı oriyentasiyasını pozmağa çalışdığından temperaturun artması oriyentasiya qarşılıqlı təsirini zəiflətməlidir. Bundan başqa polyar molekulların bir-birini cəzbətmə qüvvəsi həm də onlar arasındakı məsafə artdıqca kəskin azalır. Oriyentasiya qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisi üçün 1912-ci ildə V.Keezom ən sadə hal üçün nəzəri olaraq aşağıdakı ifadəni tapmışdır:

$$E_{\text{orient}} = \frac{3 N_A}{2 RT} \cdot \frac{\mu^4}{r^6} \quad (23.3)$$

Burada  $N_A$ -Avoqadro ədədi,  $R$ -universal qaz sabiti,  $T$ -mütləq temperatur,  $r$ - dipollar arasındakı məsafə,  $\mu$ -dipol momentidir.

(23.3) düsturu dipollar arasındakı məsafə dipolun uzunluğuna nisbətən xeyli böyük olduqda, yüksək temperatur və böyük olmayan təzyiç şəraitində doğrudur.

Molekullar arasında induksiya qarşılıqlı təsiri onların induksiyanmış dipolları hesabına baş verir. Fərz edək ki, biri polyar, digəri isə qeyri polyar olan iki molekul bir-birinə yaxınlaşır. Bu zaman polyar molekulun təsiri nəticəsində qeyri-polyar molekulun elektron buludu deformasiyaya uğrayır və onda dipol yaranır (induksiyanır). Nəticədə qeyri-polyar molekulda induksiyanmış dipol polyar molekulun sabit dipolu tərəfindən cəzb olunur və həm də induksiyanmış dipol öz növbəsində polyar molekulun dipolunun elektrik momentini artırır. Aydın ki, molekulun dipol momenti və polyarlaşması böyük olduqca induksiya qarşılıqlı təsirinin

$$E_{\text{ind}} = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2) \quad (23.4)$$

kimi təyin olunan potensial enerjisi də böyük olacaqdır. Molekulun elektron örtüyünün deformasiyası böyük olduqca onun  $\alpha$  polyarlaşması və deməli, induksiyanmış dipol momenti də böyük olur. İnduksiya qarşılıqlı təsirinin enerjisi molekulun  $\mu$  dipol momenti böyük olduqca artır, molekullar arasındakı  $r$  məsafəsi artdıqca isə kəskin azalır. Lakin dipolların induksiyanması molekulların fəzada istənilən cür yerləşməsində baş verdiyindən induksiya qarşılıqlı təsirinin enerjisi temperaturdan asılı olmur. İki eyni polyar molekulun induksiya (deformasiya) qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisi üçün 1920-ci ildə Debay nəzəri olaraq

$$E_{\text{ind}} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (23.5)$$

ifadəsini tapmışdır.

Qeyd edək ki, molekullar arasında oriyentasiya və induksiya qarşılıqlı təsirləri bir çox hallarda Van-der-Vaals cazibəsinin kiçik bir hissəsini təşkil edir. Təsirsiz qaz atomları qeyri-polyar olduqlarından və onların elektron örtüyü çox sərt olduğundan onlar arasında oriyentasiya və induksiya qarşılıqlı təsiri praktik olaraq heç baş vermir. Ancaq buna baxmayaraq təsirsiz qazlar hər halda mayeləşirlər. Bu fakt isə onu göstərir ki, molekullar arasında dispersiya qarşılıqlı təsiri doğrudan da mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

23.1 cədvəlində bəzi molekullar üçün Van-der-Vaals qüvvələrinin toplananları göstərilmişdir. Bu cədvəldən yuxarıda qeyd olunan mülahizələrin doğruluğu bilavasitə görünür:

1. dispersiya qarşılıqlı təsiri böyük olub, qeyri-polyar və polyarlığı az olan molekullar üçün əsas rol oynayır;
2. böyük polyarlığa malik olan molekullar üçün oriyentasiya qarşılıqlı təsirinə payı daha çoxdur;
3. induksiya qarşılıqlı təsiri adətən çox da böyük olmur.

Cədvəl 23.1

Eyni molekullar arasında oriyentasiya, induksiya və dispersiya qarşılıqlı təsirlərini xarakterizə edən  $Er^6 \cdot 10^6$  ( $erg \cdot cm^6$ ) kəmiyyətin qiymətləri

Molekul	Qarşılıqlı təsir		
	oriyentasiya	İnduksiya	dispersiya
CO	0,0034	0,057	67,5
HCl	18,6	5,4	105
HBr	6,2	4,05	176
HJ	0,36	1,68	382
NH <sub>3</sub>	84	10	93
H <sub>2</sub> O	190	10	47

İnduksiya qarşılıqlı təsiri yalnız polyar molekullar polyarizəlməsi böyük olan molekullarla yanaşı mövcud olduqda böyük ola bilər. Məsələn, polyarizəlmə qarşılıqlı təsiri nəticəsində nitrobenzol naftalinlə  $C_6H_5NO_3 \cdot C_{10}H_8$  molekulyar birləşməsinə əmələ gətirir. Buna oxşar çoxlu sayda digər birləşmələr də mövcuddur.

Dispersiya, oriyentasiya və induksiya qarşılıqlı təsirlərinin (23.2), (23.3) və (23.5) potensial enerjilərini toplayaraq molekullarası cazibə enerjisi üçün

$$E_{\text{cazibə}} = -\frac{A}{r^6} \quad (23.6)$$

ümumi ifadəsini yazma bilərik. Burada

$$A = \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha^2 + \frac{2}{3} \frac{N_A \mu^4}{RT} + 2\alpha\mu^2 \quad (23.7)$$

işarə edilmişdir.

(23.6) düsturuna əsasən aydın olur ki, molekullarası cazibə qüvvəsi onlar arasındakı məsafənin yeddinci dərəcəsi ilə tərs mütənasibdir.

Molekullar arasındakı məsafənin onların elektron örtüyünün bir-birini kəskin örtməsinə uyğun olan kiçik qiymətlərində hər iki molekulun nüvələri və elektronları arasındakı elektrostatik itələmə molekullar arasındakı cazibəyə üstün gəlir ki, bu da molekullarası itələmə qüvvələrinin meydana çıxmasına səbəb olur. Çoxlu təcrübi faktlar, xüsusi halda, mayələrin və bərk cisimlərin çətin sıxılması bu itələmə qüvvələrinin mövcud olmasını sübut edir.

Molekullar arasında itələmə enerjisi (23.6)-ya oxşar olaraq birinci yaxınlaşmada

$$E_{\text{itələmə}} = \frac{B}{r^{12}} \quad (23.8)$$

kimi təyin oluna bilər. Burada  $B > 0$  kəmiyyəti itələmə sabiti adlanır.

(23.8)-dən görünür ki, molekullarası itələmə qüvvələri çox kiçik məsafələrdə təzahür etməyə başlayır və  $r$  məsafəsi kiçildikcə kəskin artırlar.

İki molekul arasındakı qarşılıqlı təsirin tam enerjisi

$$E = E_{\text{cazibə}} + E_{\text{itələmə}} \quad (23.9)$$

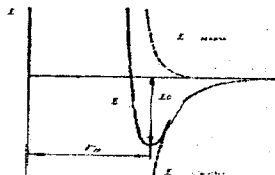
olar. (23.6) və (23.7)-ni (23.9)-da nəzərə alsaq

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (23.10)$$

yazma bilərik. Bu ifadə 1924-cü ildə Lennard-Cons tərəfindən təklif edilmişdir.

Qeyd edək ki, (23.10) Lennard-Cons düsturu yalnız birinci yaxınlaşma kimi qəbul olunmuşdur. Belə ki,  $r$  məsafəsi  $1A$  tərtibində olduqda (23.2), (23.3) və (23.5) ifadələri dəqiq olmur. Bundan başqa yuxarıda şərh olunanlar ərimiş duzlara və metallara heç də tam tətbiq oluna bilmir.

(23.10) düsturuna uyğun olan qrafik 32.1 şəklində göstərilmişdir. Yekun əyrinin minimum nöqtəsi molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisinin  $E_0$  qiymətinə və  $r_0$  tarazlıq məsafəsinə uyğun gəlir.



Şəkil 23.1. Molekullararası qarşılıqlı təsirlərin potensial enerji qrafikləri

23.1 şəklindəki qrafiklər ionlar arası qarşılıqlı təsirin potensial enerjisinin ionlar arasındakı məsafədən asılılığını təsvir edən 19.1 ayrılıqlarını xatırladır. Lakin  $U$  və  $r$  kəmiyyətlərinin aldığı qiymətlərin həm miqyası, həm də  $U_{cazibə}$  və  $U_{itələmə}$  kəmiyyətlərinin  $r$ -dən asılılıq ifadələri bir-birindən fərqləndiyi üçün 19.1 və 23.1 şəkillərindəki qrafiklər də bir-birindən kəmiyyətcə kəskin fərqlənirlər.

Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirinə enerjisi kovalent rabitənin də enerjisi ilə müqayisədə çox kiçikdir. Belə ki, məsələn,  $Cl_2$  molekulunun atomlara dissosiasiya etməsi üçün tələb olunan enerji  $243 kC/mol$  olduğu halda,  $Cl_2$  kristalının sublimasiya enerjisi  $25 kC/mol$ -dur.

Molekullararası elektrostatik qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi qazların, mayələrin və bərk maddələrin xassələrinin və quruluşunun öyrənilməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Van-der-Vaals qüvvələri molekulların bir-birini cəzb etməsini, qazların maye halına, mayələrin isə bərk hala keçməsini təmin edir. Məsələn, qaz halında

olan xloru soyutduqda dispersiya qüvvələrinin təsiri nəticəsində  $\text{Cl}_2$  molekulları birləşərək kristal əmələ gətirirlər.

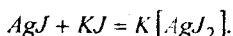
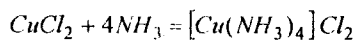
## § 24. Kompleks birləşmələr

Müəyyən edilmişdir ki, yalnız atomlar arasında deyil, molekullar arasında da cazibə qüvvələri təsir edir. Doğrudan da, bir çox hallarda molekullar birləşərək daha mürəkkəb olan molekullar əmələ gətirir. Bundan başqa, uyğun şərait olduqda, qazlar maye, mayələr isə bərk aqreqat hallarına keçirlər. İstənilən maddə digər maddədə müəyyən dərəcədə həll olunur ki, bu da yenə molekullar arasında qarşılıqlı təsirin olmasını sübut edir. Bütün bu hallarda qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin qarşılıqlı surətdə koordinasiyası müşahidə olunur ki, buna da adətən kompleks əmələ gəlməsi deyilir. Kompleks əmələ gəlməsi, məsələn, əks işarəli yükə malik olan ionların bir-biri ilə, molekulların ionlarla, bir molekulun digər molekul ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verir. Kompleks əmələ gəlməsinə səbəb olan bu qarşılıqlı təsir həm elektrostatik (§§19,23), həm də donor-akseptor (§20) təbiətli ola bilər. Məsələn, duzların suda həll olması zamanı əmələ gələn ionlar hidratlaşmış olur, yəni həlledicinin (suyun) molekulları onların ətrafında yerləşir. Molekulların qarşılıqlı koordinasiyası maddənin qaz halından maye və bərk hala keçməsi zamanı da müşahidə olunur.

Kompleks birləşmələrin quruluşu haqqında təsəvvürlər XIX əsrin ikinci yarısında İsveçrə alimi Verner tərəfindən işlənib-hazırlanmış koordinasiya nəzəriyyəsində ilk dəfə öz əksini tapmışdır. Üzvi maddələr üçün Butlerov nəzəriyyəsinə oxşar olaraq koordinasiya nəzəriyyəsi strukturu təyin edən fiziki metodların işlənib hazırlanmasından xeyli əvvəl komplekslərin quruluşunu müəyyən etməyə imkan vermişdir və maraqlıdır ki, bu nəzəriyyədən alınan nəticələr sonralar mükəmməl fiziki metodlar vasitəsilə tam təsdiq olunmuşdur.

Bir çox komplekslər adi maddələrin birləşməsi nəticəsində alınır. Məsələn,





Kompleks birləşmələri sintez etmək üçün çoxlu sayda başqa metodlar da vardır.

Digər qeyri-üzvi maddələrə nisbətən xeyli çox kompleks birləşmələr məlumdur. Kompleks birləşmələr içərisində turşular, əsaslar və duzlar, həm də ionlara dissosiasiya etməyən, yəni elektrolit olmayan maddələr vardır. Məsələn,

turşular  $H[AuCl_4]$ ,  $H_2[SiF_6]$

əsaslar  $[Ag(NH_3)_2]OH$ ,  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ;

duzlar  $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ ,  $Na_3[AlF_6]$ ;

elektrolit olmayanlar  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $[Ni(CO)_4]$ .

Kompleks birləşmələrdə adətən daxili və xarici sferaları fərqləndirirlər. Daxili sfera çox zaman koordinasiya sferası da adlanır. Koordinasiya sferası adlanan daxili sfera kompleks əmələ gətirən daxili hissəcikdən (iondan və ya atomdan) və onu əhatə edən əks işarəli ionların və ya molekulların liqandlarından (addendlərindən) ibarət olan qruplaşmadır. Deməli, daxili sferanın mərkəzi atomu (ionu) kompleksəmələgətirən, onun ətrafında yerləşən molekullar (ionlar) isə liqandlar adlanır. Kompleks birləşmələrin kimyəvi tərkibini yazdıqda daxili sferanı (koordinasiya sferasını) kvadrat mötərizə içində yazırlar. Məsələn,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_2[HgJ_4]$ ,  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ,  $K_2[Zn(OH)_4]$ ,  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ . Kompleksəmələgətirənin ətrafında yerləşən liqandların sayı koordinasiya ədədi adlanır. Koordinasiya sferasından kənarında yerləşən ionlar kompleksin xarici sferasını təşkil edir. Məsələn,  $K_2[BeF_4]$ ,  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  kompleks birləşmələrində  $[BeF_4]^{2-}$  və  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  atom qruplaşmaları (kompleksləri) daxili,  $K^+$  və  $Cl^-$  ionları isə xarici sferanı təşkil edir.

Daxili sfera kompleks birləşmələrin məhlullarında da saxlanır. Məsələn, yuxarıda göstərilən kompleks birləşmələr məhlullarda dissosiasiya etdikdə

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[HgJ_4]^{2-}$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  kompleks ionları yaranır.

Kompleks birləşmələr və onların xarakterik xüsusiyyətləri o qədər çox və həm də müxtəlifdir ki, «kompleks birləşmə» anlayışının ümumi qəbul olunmuş müəyyən tərifini vermək mümkün deyildir. Lakin, əksər hallarda, kimya laboratoriyalarında bərk və məhlul halında olan birləşmələrlə iş aparıldığını nəzərə alaraq kompleks birləşmələrə aşağıdakı tərif vermək olar: müəyyən birləşmənin kristalının düyünlərində yerləşən komplekslər məhlulda müstəqil mövcud ola bilirsə, belə birləşmə kompleks birləşmə adlanır. Bir daha qeyd edək ki, bu tərif problemin mahiyyətini heç də tam əhatə etmir.

Elektrik yükünə görə kompleks birləşmələr kation, anion və neytral komplekslərə bölünür. Kompleksin yükü dedikdə həmin kompleksi əmələ gətirən hissəciklərin yüklərinin cəbri cəmi başa düşülür.

Müsbət yüklü ionun ətrafında neytral molekulların ( $H_2O$ ,  $NH_3$  və s.) yerləşməsi nəticəsində yaranan kompleks kation kompleks adlanır. Kompleks birləşmələrin nomenklaturasında  $H_2O$  və  $NH_3$  molekulları, uyğun olaraq, akva- və ammin- adlanır. Yeri gəlmişkən qeyd edək ki, kompleks birləşmələrin adlandırılması adi duzların adlandırılmasına oxşardır ( $NaCl$ -natrium xlorid,  $K_2SO_4$ -kalium sulfat və s.). Lakin kompleks birləşmələri adlandıranda liqandlar və mərkəzi ionun (kompleks əmələ gətirənən) oksidləşmə dərəcəsi də göstərilir. Məsələn,  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$  kation kompleksi heksaakvaalüminium üç xlorid və ya heksaakvaalüminum xlorid (III),  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  kation kompleksi isə tetraamminksink dioxlorid və ya tetraamminksinkxlorid (II) kimi adlanır.

Amminkomplekslər daxil olan birləşmələr ammiakatlar, akvakomplekslər daxil olan birləşmələr isə hidratlar adlanır.

Ammiakatlar və hidratlardan başqa liqandları  $OH^-$  ionları olan hidrosobirləşmələr (məsələn,  $K_2[Zn(OH)_4]$ ,  $Na_2[Sn(OH)_6]$ ), liqandları turşu qalıqları olan atsidokomplekslər (məsələn,

$K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_2[HgJ_4]$  və qarışıq tipli çoxlu miqdar birləşmələr (məsələn,  $[Co(NH_4)Cl_2]Cl$ ,  $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_4$ ) də mövcuddur.

Anion komplekslərdə mərkəzi atom (kompleksəmələgətirən) müsbət oksidləşmə dərəcəsinə malik olur (müsbət ion), liqandlar isə mənfi oksidləşmə dərəcəsinə malik olan atomlardır (mənfi ionlar). Anion kompleksin mənfi işarəli yükə malik olmasını göstərmək üçün mərkəzi atomun latınca adına - *at* sonluğu əlavə edilir. Məsələn,  $K_2[BeF_4]$ -kalium tetraftorberilliat (II),  $K_2[Al(OH)_4]$ -kalium tetrahidroksalüminat (III),  $Na_2SO_4$ -natriumtetraoksosulfat (VI),  $K_2[Be(SO_4)_2]$ -kalium disulfatoberilliat (II).

Neytral komplekslər atomun ətrafında molekullar yerləşdikdə, həm də kompleks əmələ gətirən müsbət ionun ətrafında mənfi ionlar və molekullar yerləşdikdə yaranır. Məsələn,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ -platin dixlordiammin (II),  $[Ni(CO)_4]$ -nikel tetrakarbonil,  $[Cr(C_6H_6)_2]$ -xromdibenzol. Göründüyü kimi, neytral komplekslərdə xarici sfera yoxdur.

Qeyd edək ki, Mendeleev cədvəlindəki istənilən atom kompleks əmələ gətirən rolunu oynaya bilər. Öz kimyəvi təbiətinə uyğun olaraq qeyri-metal atomları adətən anion komplekslər yaradır ki, burada da liqand rolunu elektromənfililiyi böyük olan atomlar oynayır. Məsələn,  $K[PF_6]$ ,  $K_3[PO_4]$ ,  $K_3[PS_4]$  və s. Tipik metalların (qələvi və qələvi-torpaq elementlərinin) atomlarının isə qeyri-üzvi liqandlarla kompleks birləşmə əmələ gətirmək qabiliyyəti zəifdir. Mövcud olan az miqdarda belə komplekslər kation komplekslərdir. Məsələn,  $[Sr(OH_2)_6]Cl_2$ ,  $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$ . Tipik metallar və qeyri-metallar arasında aralıq mövqə tutan elementlərin (bunlara amfoter elementlər də deyilir) atomları isə həm kation, həm də anion komplekslər əmələ gətirir. Məsələn, yuxarıda göstərdiyimiz  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$  və  $K[Al(OH)_4]$  kompleksləri buna misal ola bilər.

Ümumiyyətlə isə kompleks əmələ gətirmə əlavə yarımqrupların elementlərinin ionları üçün, xüsusi halda  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  ionları və VIII qrup elementlərinin ionları üçün xarakterikdir.

Kompleks birləşmələrdə liqandlar adətən halogenlərin ionları,  $CN^-$ ,  $NCs^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  kimi ionlar və  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_4$  (hidrazin),  $C_5H_5N$  (piridin),  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  (etilendiamin) neytral molekulları olur.

Kompleks əmələ gətirənlər üçün koordinasiya ədədi bəzi hallarda sabit, lakin əksər hallarda isə liqandların təbiətindən və komplekslərin əmələ gəlməsi şəraitindən asılı olaraq, dəyişkəndir. Məsələn,  $Cr^{3+}$  və  $Pt^{4+}$  üçün bütün kompleks birləşmələrdə koordinasiya ədədi 6,  $Ni^{2+}$  üçün isə 4 və ya 6 olur. Ümumiyyətlə, kompleks birləşmələrdə koordinasiya ədədi, adətən 6 və 4 olur; çox az miqdarda kompleks birləşmələr üçün koordinasiya ədədinin 8-dən böyük olduğu məlumdur.

Bəzi liqandların molekullarında bir neçə qrup olur və həmin molekullar bu qruplar vasitəsilə kompleks əmələ gətirənə (mərkəzi atoma) birləşirlər.  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  (etilendiamin) molekulunda  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  və s. ionları ilə asanca birləşə bilən iki dəfə  $NH_2$  qrupu vardır. Belə liqandların hər biri kompleks birləşmədə  $NH_3$  və  $H_2O$  kimi iki dəfə adi liqandın yerini tuta bilər, başqa sözlə,  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  molekulunun koordinasiya tutumu (dentantlığı) ikiye bərabərdir, yəni o, bidentantdır (dentant – latınca «dişləri olan» mənasını verən dentalus sözündən götürülmüşdür). Koordinasiya tutumu 3, 4 və s. olan, yəni polidentant liqandlar da vardır. Polidentant liqandları olan kompleks birləşmələrə xelat kompleks birləşmələr deyilir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, kompleks birləşmələr təbiətdə geniş yayılmışlar və bioloji proseslərdə mühüm rol oynayırlar. Misal olaraq, xelat kompleks birləşmələr olan qan hemoqlobinini (kompleks əmələ gətirən  $Fe^{2+}$ ) və yaşıl bitkilərin xlorofilini (kompleks əmələ gətirən  $Mg^{2+}$ ) göstərmək olar ki, bunlarsız da canlı aləmi təsəvvür etmək qeyri-mümkündür.

Kompleks birləşmələrin bir çox müxtəlif praktik tətbiqləri də vardır. Məsələn, cod suyun yumşaldılmasında və böyrəklərdə

daşların əridilməsində xelat kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsindən istifadə olunur.

Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini izah etmək üçün 1916-1922-ci illərdə alman alimləri Kossel və Maqнус cəhd göstərmişlər. Onlar belə hesab etdirdilər ki, kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi elektrostatik qarşılıqlı təsir nəticəsində baş verir. Belə ki, kompleks əmələ gətirən ion əks işarəli ionları və polyar molekulları özünə cəzb edir. Digər tərəfdən kompleks əmələ gətirən ionu əhatə edən hissəciklər (liqandlar) bir-birini itələyir. Komplekslərdəki qarşılıqlı təsiri Kulon qanununa əsasən baş verən sırf elektrostatik qarşılıqlı təsir hesab edərək liqandların kompleks əmələ gətirən ion ilə rabitə enerjisini hesablamaq olar. Kossel və Maqnusun belə hesablamalarında kompleks əmələ gətirən və liqandlar deformasiya olunmayan yüklü kürəciklər hesab edilirdi. Lakin bu, çox kobud bir yaxınlaşma olsa da bir sıra hallarda rabitə enerjisi üçün tərtibcə düzgün qiymət verirdi. Liqandları polyar molekullar olan komplekslər üçün hesablamaların nəticələri yaxşı olmasa da, polyarizəlmə effektini nəzərə almaqla onları müəyyən qədər yaxınlaşdırmaq olurdu.

Kossel və Maqnusun hesablamaları həm də göstərdi ki, liqandların sayı çox olduqca onlar arasında itələmə qüvvələri elə böyük olur ki, bunun da nəticəsində kompleks dayanıqlı olmur. Onlar müəyyən etdilər ki, kifayət qədər möhkəm komplekslərin alınması üçün bir valentli kompleks əmələ gətirənlər üçün koordinasiya ədədi 2 və 3, ikivalentlilər üçün 4, üçvalentlilər üçün isə 4, 5 və 6 olmalıdır. Bu nəticələr isə həqiqətdə olanlara qənaətbəxş şəkildə yaxındır.

Lakin kompleksləri deformasiya olunmayan yüklü kürəciklərdən təşkil olunmuş aqreqatlar hesab etməklə onların bir sıra xüsusiyyətlərini başa düşmək olmurdu. Belə ki, məsələn, yüklü kürəciklər modelindən istifadə etdikdə koordinasiya ədədi 4 olan komplekslər üçün enerji baxımından ən əlverişli quruluş kompleksəmələgətirənin ətrafında 4 liqandın tetraedrin təpələrində yerləşməsinə uyğun olan tetraedrik quruluş olmalıdır. Bəs onda

$Cu^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  və s. kimi ionların bir sıra belə komplekslərinin həqiqətdə müstəvi quruluşa malik olmasını necə izah etmək olar?

Bundan başqa həmin model kompleks birləşmələrin maqnit xassələrini də izah etmək üçün tam yarasızdır. Məlumdur ki, maddənin maqnit xassələrini tədqiq edərək cütləşməmiş elektronların sayını tapmaq olar. Kossel və Maqnusun əsaslandığı təsəvvürlərə görə ionun liqandlarla qarşılıqlı təsiri nəticəsində onun elektron quruluşu dəyişmir və ona görə də kompleksdəki ionun cütləşməmiş elektronlarının sayı sərbəst iondakı kimi olmalıdır. Lakin təcrübə göstərir ki, komplekslərdə bu say başqa ola bilər və özü də bu dəyişiklik liqandların təbiətindən asılıdır. Məsələn,  $Fe^{2+}$  ionunda cütləşməmiş 4 elektron var.  $[FeF_6]^{4-}$  kompleksindəki dəmir ionunda bu say eynilə qaldığı halda,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  kompleksində bütün elektronlar cütləşmiş olur.

Beləliklə, elektrostatik qarşılıqlı təsirə əsaslanan təsəvvürlər kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi səbəblərini prinsipcə göstərdisə də, rabitənin enerjisini və kompleksəmələgətirənin koordinasiya ədədini nəzəri olaraq qiymətləndirməyə imkan verdisə də bu birləşmələrin bir çox xüsusiyyətlərini (fəza quruluşunu, maqnit xassələrini və s.) izah edə bilmədi. Ona görə də müasir dövrdə kompleks birləşmələr nəzəriyyəsində elektrostatik qarşılıqlı təsirlə yanaşı hissəciklərin kvantmexaniki qarşılıqlı təsiri də nəzərə alınır. Məsələn, kristallik sahə nəzəriyyəsi sırf elektrostatik mədələ əsaslınsa da, Kossel və Maqnus nəzəriyyəsindən fərqli olaraq, liqandların təsiri nəticəsində kompleks əmələ gətirən ionun elektron təbəqələrində baş verən dəyişiklikləri nəzərə alır. Aydındır ki, kompleksdə rabitənin kovalent xarakteri üstün olduqda ion modelinə əsaslanmış kristallik sahə nəzəriyyəsində müəyyən dəyişiklik etmək lazımdır. Belə ki, rabitə zəif kovalent xarakterli olduqda bunu nəzərə almaq üçün kristallik sahə nəzəriyyəsinin metodları ilə aparılan hesablamalara müəyyən düzəlişlər edilir. Bu halda metod liqandların sahəsi nəzəriyyəsi adlanır. Lakin rabitə güclü kovalent xarakterli olduqda kristallik sahə nəzəriyyəsi

təsəvvürlərini də nəzərə almaqla molekulyar orbitallar metodundan istifadə edilir və belə yanaşma bəzən həm də yenə liqandların sahəsi nəzəriyyəsi adlanır.

Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini və xassələrini izah etmək üçün tətbiq olunan kvantmexaniki metodlardan biri də valent rabitələri metodudur (§10). Bu metoda görə liqandlar və kompleks əmələ gətirən arasında, liqandların təqdim etdikləri elektron cütləri hesabına donör-akseptor rabitəsi yaranır. Valent rabitələri metodu çoxlu sayda kompleks birləşmələrin quruluşunu və xassələrini (o cümlədən maqnit xassələrini də) izah etməyə imkan verir. Lakin bir sıra hallarda bu metodun kompleks birləşmələrə tətbiqləri müəyyən çətinliklərlə qarşılaşır və kəmiyyətə qiymətləndirmələr aparmaq üçün o, az yararlı olar.

## § 25. Kimyəvi rabitə və valentlik haqqında təsəvvürlərin inkişafı

Kimyəvi rabitənin nəzəriyyəsini yaratmaq üçün ilk cəhd XIX əsrin əvvəlində İsveç alimi Berqman və Fransa alimi Bertolle tərəfindən edilmişdir. Onlar belə hesab edirdilər ki, hissəciklərin kimyaçılar tərəfindən kimyəvi hərislik adlandırılan qarşılıqlı təsirdə olmağa səy göstərməsi onlar arasında ümumdünya cazibə (qravitasiya) qüvvəsinin təsiri ilə əlaqədardır. Lakin məlum oldu ki, kimyəvi hərislik birləşərək molekul əmələ gətirən atomların kütlələri ilə heç də düz mütənasib deyildir. Məsələn, civə atomunun kütləsinin hidrogen atomunun kütləsindən 200 dəfə çox olmasına baxmayaraq su civə oksidinə nisbətən müqayisəyə gəlməz dərəcədə möhkəmdir. Bundan başqa qravitasiya qüvvələri bütün məsafələrdə təsir etdikləri halda, kimyəvi qüvvələrin təsiri yalnız  $0,5 \div 3A^0$  intervalında özünü büruzə verir. Atomlar arasında qravitasiya qüvvələri kiçik olub, onlar arasındakı məsafənin kvadratı ilə tərs mütənasib olaraq azaldıqları halda, kimyəvi qüvvələr xeyli, yəni atomlar arasındakı qravitasiya qüvvələrinə nisbətən  $\sim 10^{33}$  dəfə böyükdürlər və bir çox hallarda məsafənin ikidən xeyli böyük üstü ilə tərs mütənasib olaraq

kəskin azahlılar. Qravitasiya qüvvələri doyma xassəsinə malik deyildirlər; belə ki, maddə, xüsusi halda planetlər külli miqdar atomlar toplusundan təşkil olunmuşdur. Kimyəvi qüvvələr isə doyma xassəsinə malikdirlər; belə ki, məsələn, bir-biri ilə birləşərək  $H_2$  molekulu əmələ gətirən iki hidrogen atomuna üçüncü hidrogen atomu birləşə bilmir (§17). Bundan başqa qravitasiya qüvvələrindən fərqli olaraq kimyəvi qüvvələr fəzada adətən müəyyən istiqamətdə təsir edirlər (məsələn, metan molekulunda  $C-H$  rabitələri arasında  $109^{\circ}28'$  tetraedik bucaqlar). Hər bir cisim bütün digər cisimlərlə Nyutonun ümumdünya cazibə qanununa uyğun olaraq qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Lakin kimyəvi qüvvələrin təsiri belə deyil. Məsələn, xlor atomu natrium atomu ilə möhkəm, xlor atomu ilə nisbətən zəif rabitə yaradır, helium atomu ilə isə heç bir rabitə yaratmır. Xarici təsirlərin, xüsusi halda temperaturun kimyəvi rabitənin möhkəmliyinə təsir etdiyi də nəzərə alınsa, kimyəvi rabitə üçün Berqman-Bertolle qravitasiya nəzəriyyəsinin niyə yararsız olmasını başa düşmək çətin deyildir.

Berqman-Bertollenin iflasa uğramış qravitasiya nəzəriyyəsini kimyəvi rabitə üçün İsveç alimi Bertseliusun 1810-cu ildə təklif etdiyi elektrokimyəvi nəzəriyyə əvəz etdi. Bu nəzəriyyəyə görə hər bir kimyəvi elementin atomu müsbət və mənfi işarəli iki qütbə malikdir, özü də bəzi atomlarda müsbət, digərlərində isə mənfi qütb üstünlüyə malik olur. Məsələn, elektromüsbət maqneziumun elektromənfi oksigen ilə birləşməsi, Bertselius nəzəriyyəsi baxımından, bu atomlarda üstünlük təşkil edən əks işarəli qütblərin bir-birini cəzb etməsi ilə izah olunur. Əgər yüklərin kompensasiyası tam deyil, qismən olmuşdursa, onda reaksiyadan alınan molekulda yenə qütbləşmə qalır.

Mürəkkəb molekulaların yaranmasının mümkün olmasını məhz bununla izah edirdilər (Məsələn, «müsbət»  $MgO$  ilə «mənfi»  $CO_2$  birləşməsi nəticəsində maqnezium karbonat əmələ gəlir). Bertselius nəzəriyyəsinə əslində Devinin 1806-cı ildə irəli sürdüyü «kimyəvi rabitə əks işarəli yüklənmiş cisimlərin bir-birini cəzb etməsi sayəsində



yarandır» kimi bir ideyanın inkişaf etdirilməsi kimi də baxmaq olar. Elektrokimyəvi nəzəriyyə ilk baxışdan həqiqətə bənzər görünür və elektroliz prosesi bu nəzəriyyənin doğru olduğunu elə bil ki, təsdiq edir: birləşmə yaradarkən atomların itirdikləri polyarlığı (qütbləşməni) elektroliz sanki onlara qaytarır. Bertselius nəzəriyyəsini tənqid edərək Hegel yazırdı ki, belə yanaşma zamanı kimyəvi prosesdə xüsusi çəkinin, rəbitənin, formanın, rəngin və s., həm də turşuluq, qələvilik, aşındırıcılıq və s. kimi xassələrin dəyişməsi diqqətdən kənar qalır və hər şey elektrik abstraksiyasında itir. Eyni polyarlığa malik olan atomlardan ibarət olan möhkəm molekulların (məsələn,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ) mövcudluğu, Bertselius nəzəriyyəsinə görə eyni polyarlığa malik olan kimyəvi elementlərin birləşmələrdə bir-birini əvəz etməsinin baş verdiyi proseslərin həyata keçirilməsi (Düma, 1834) Bertselius nəzəriyyəsi ilə barışmaz ziddiyyət təşkil edirdi və məhz buna görə də həmin nəzəriyyə tezliklə unuduldu.

XIX əsrin 40-cı illərində Fransa kimyaçıları Düma və Jerar tiplər nəzəriyyəsini təklif etdilər. Bu nəzəriyyəyə görə maddələrin kimyəvi xassələri onların tərkibindəki molekulların oxşarlığı ilə əlaqədar olub, atomların təbiətindən demək olar ki, asılı deyildir. Bu ideya maddələrin yalnız tərkibi haqqında məlumatdan istifadə etməklə kimyanın nəzəriyyəsini qurmaq cəhdi idi. Müxtəlif üzvi birləşmələrə bir neçə qeyri-üzvi maddələrin törəmələri kimi baxılırdı. Məsələn, etil spirti ( $C_2H_5OH$ ) və dietil efiri ( $C_2H_5-O-C_2H_5$ ) kimi maddələr  $H_2O$  tipinə aid edilirdi. Belə hesab olunurdu ki, həmin maddələr  $H_2O$ -da, uyğun olaraq, bir hidrogen atomunu  $C_2H_5$  və iki hidrogen atomunu iki dəfə  $C_2H_5$  qrupu ilə əvəz etməklə alınır. Buna oxşar olaraq fərz edirdilər ki,  $CH_3NH_2$  və  $(CH_3)_2NH$  maddələri  $NH_3$  tipinə mənsubdur və s. Lakin belə sistemləşdirilmə sırf formal əlamətə görə aparılırdı. İş o yerə çatmışdı ki, yeni kəşf olunmuş bir çox birləşmələri də artıq məlum olan tiplərə aid etmək məqsədilə eyni bir maddə üçün, onun hansı reaksiyaya girməsindən asılı olaraq, müxtəlif formullar yazmaq lazım gəlirdi. Üzvi kimyaya aid

vəsaitində Jerar yazırdı ki, müəyyən bir cismi yalnız yeganə bir formula aid etdikdə bu formulda çox zaman elə kimyəvi münasibətlər gizlənir ki, başqa formul onları başa düşməyə imkan verərdi. Molekulların quruluşunu müəyyən etmək cəhdləri prinsipial olaraq rədd edilirdi və belə hesab olunurdu ki, ölçüyə gəlməz dərəcədə kiçik olan obyektin daxilinə nüfuz etmək insan ağı üçün qeyri-mümkün olan bir şeydir. Belə hesab edilirdi ki, kimyəvi proseslərdə maddənin öyrənilməsi onun indisini deyil, yalnız keçmişini və gələcəyini müəyyən etməyə imkan verir. Məsələn, benzolun ( $C_6H_6$ ) nitrolaşdırılması nitrobenzolun keçmiş,  $C_6H_5NH_2$ -yə bərpası isə onun gələcəyidir.

Lakin 1852-ci ildə molekulların müəyyən quruluşa malik olması haqqında fikrin meydana çıxmasına səbəb olan elmi işlər ortaya çıxdı. Belə ki, İngiltərəli alim Frankland bir sıra üzvi-metal birləşmələrin  $(CH_3Na, (CH_3)_2Hg, (CH_3)_3Al, (CH_3)_4Sn$  və s.) yaranmasını öyrənərək atomarlıq (valentlik) haqqında anlayış daxil etdi. Franklanda görə valentlik verilmiş kimyəvi elementin atomunun digər elementin müəyyən sayda atomları ilə birləşmə əmələ gətirmək qabiliyyətini kəmiyyətə ifadə edir. Hidrogenin valentliyini vahidə bərabər götürməklə belə hesab etmək olar ki, digər kimyəvi elementin valentliyi bu elementin atomuna neçə dəne hidrogen (və ya digər hər hansı birvalentli elementin) atomunun birləşməsini göstərən ədədə bərabərdir.

Valentliyin qiyməti kimyəvi elementin hansı halda yerləşməsindən, onunla reaksiyaya girən elementin təbiətindən və qarşılıqlı təsirin hansı şəraitdə baş verməsindən asılıdır. Bütün kimyəvi elementləri valentliyi sabit qalan (məsələn, natrium) və valentliyi dəyişən (məsələn, fosfor, kükürd və s.) elementlər olmaqla iki böyük qrupa bölmək olar.

Valentlik kimya baxımından atomun ən mühüm xarakteristikasıdır. Kimyəvi rabitələrdə atomun yalnız cütləşməmiş spinə malik olan elektronları iştirak edirlər. Qapalı təbəqələrdə yerləşən və spinlərinin cəmi sıfıra bərabər olan elektronlar kimyəvi

qarşılıqlı təsirdə iştirak etmirlər. Beləliklə, aydın olur ki, kimyəvi qarşılıqlı təsir və onu keyfiyyətcə xarakterizə edən valentlik atomun dolmamış valent təbəqələrində yerləşən cütləşməmiş elektronların sayı ilə təyin olunur. Atomun verilmiş halda tam spini  $S$  olarsa, onun bu halda valentliyinin ədədi qiyməti  $r=2S$  olar. Göründüyü kimi, atomun valentliyi onun halından asılıdır. Bu isə o deməkdir ki, atom bir haldan digərinə keçdikdə onun valentliyi dəyişə bilər.

Əgər atomun birinci həyəcanlaşmış halı enerji baxımından onun əsas halına yaxındırsa, atom bu həyəcanlaşmış hala keçdikdən sonra kimyəvi qarşılıqlı təsirdə iştirak edir.

Mendeleyev cədvəlində yeddi dövrün hər birinin başlanğıcında duran birinci qrup elementlərinin atomları üçün əsas halda xarici təbəqənin elektron konfigurasiyası  $s^1$  olduğundan, atomun tam spini  $S=1/2$ , valentliyi isə  $r=2S=1$  olar.

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

Üçüncü qrup elementlərinin atomlarının əsas halında valent təbəqələrinin elektron konfigurasiyası  $s^2p^1$ , atomun tam spini  $S=1/2$  və valentliyi  $r=1$  olur. Lakin bu atomlar kiçik həyəcanlaşma enerjisi udaraq əsas haldan  $s^1p^2$  halına keçirlər ki, bu halda onların tam spini  $S=3/2$ , valentliyi isə  $r=3$  olur.

Mendeleyev cədvəlinin ilk üç qrupunun elementləri kimya baxımından metal hesab olunurlar. Məlum olduğu kimi, ion tipli kimyəvi rabitələr yaranarkən metallar elektron vermək qabiliyyətinə malik olmaları ilə xarakterizə olunurlar.

Dördüncü qrup elementləri əsas və həyəcanlaşmış halda  $s^2p^2$  və  $sp^3$  xarici elektron konfigurasiyasına malik olmaqla kimyəvi rabitələr əmələ gətirirlər. Bu hallarda tam spin və valentlik, uyğun

olaraq,  $S=1, r=2$  və  $S=2, r=4$  olur.

Beşinci qrup elementlərinin atomları üçün əsas halda xarici təbəqələrin elektron konfigurasiyası  $s^2p^3$ , tam spin  $S=3/2$ , valentlik  $r=3$  olur. Lakin bu atomlarda baş kvant ədədi vahid qədər artmaqla  $s^2p^3 \rightarrow s^1p^3s^1$  həyəcanlaşmasının baş verməsi sayəsində atom tam spini  $S=5/2$  olan hala keçə bilər ki, bu halda da onun valentliyi  $r=5$  olur.

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

Yeddinci qrup elementlərinin atomlarının əsas halında xarici elektron konfigurasiyası  $s^2p^5$ , tam spini  $S=1/2$  və valentlik  $r=1$  olur. Bu atomlarda həyəcanlaşma nəticəsində bir, iki və üç elektronun baş kvant ədədi vahid qədər böyük olan növbəti təbəqələrə keçməsi sayəsində  $s^2p^4s^1$ ,  $s^2p^3s^1p^1$  və  $s^1p^3s^1p^2$  konfigurasiyaları alınır. Bu konfigurasiyalarda atomun tam spini və valentliyi, uyğun olaraq,  $S=3/2, r=3$ ;  $S=5/2, r=5$ ;  $S=7/2, r=7$  olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, ikinci dövr elementlərini digər kimyəvi elementlərdən kəskin şəkildə fərqləndirən bir xüsusiyyət vardır. Belə ki, ikinci dövr elementlərinin atomlarında əsas halda valent elektronları  $2s2p$  təbəqələrində yerləşirlər və onların növbəti  $3s3p$  təbəqələrinə keçməsi üçün tələb olunan həyəcanlaşma enerjisi xeyli böyükdür. Məhz buna görədir ki, məsələn, azot, oksigen və fluor atomları, onların digər dövrlərdəki analogları kimi, yüksək valentliyə malik ola bilmirlər.

Dörd, beş, altı və yeddinci qrupların əvvəlində yerləşmiş elementlər kimya baxımından qeyri-metal hesab olunurlar. Belə ki, ion tipli birləşmələrdə bu elementlərin atomları, qapalı təbəqələr yaratmağa meyilli olub elektron qəbul edirlər.

Qeyd edək ki, valentliyin yuxarıda göstərilən qayda üzrə təyini yalnız əsas yarımqrupların elementləri (bunlara *sp*-elementlər də deyilir) üçün özünü doğruldur. Əlavə yarımqrupların elementləri, yəni dəmir, palladium və platin qrupu elementləri (keçid qrupu elementləri və ya *d*-elementlər), həm də lantanidlər və aktinidlər üçün həmin qayda özünü doğrultmur və onlar özünəməxsus kimyəvi xassələrə malikdirlər.

Məlumdur ki, dəmir, palladium və platin qrupu elementlərinin, lantanidlərin və aktinidlərin atomlarında dərinədə yerləşən *d*- və *f*-təbəqələrin dolması baş verir. Belə hesab olunurdu ki, *d*- və *f*-elektronlar adətən kimyəvi rabitələrin yaranmasında iştirak etmirlər və atomun valentliyi yalnız xarici təbəqələrdəki cütləşməmiş *sp*-malik elektronların sayı ilə təyin edilir. Lakin bu heç də ciddi bir qanun deyildir. Belə ki, bəzi hallarda kimyəvi birləşmələrin yaranması zamanı *d*- və *f*-təbəqələrində yerləşən elektronlar xarici təbəqələrə keçərək kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edir. Ona görə də əlavə yarımqrupların elementlərinin, lantanid və aktinidlərin kimyəvi xassələri xeyli mürəkkəbdir. Məhz buna görə də son dövrlərdə kimya elmində keçid qrupu elementləri kimyası, lantanidlər kimyası və aktinidlər kimyası kimi xüsusi istiqamətlər yaranmışdır.

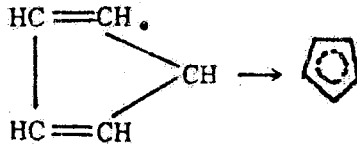
Valentlik anlayışı kimyəvi quruluş nəzəriyyəsində mühüm rol oynamışdır. Lakin zaman keçdikcə valentlik haqqında təsəvvürlər inkişaf etmiş və hal-hazırda bu anlayış ilə əlaqədar mürəkkəb bir vəziyyət yaranmışdır. Belə ki, quruluş kimyasında edilən yeni kəşflər və müşahidə olunan yeni faktlar valentlik haqqında yuxarıda şərh olunan təsəvvürlər çərçivəsində izah edilə bilmir. Məsələn, qeyri-üzvi birləşmələrin özünə məxsus polimer xarakterli olması sayəsində bu birləşmələrdə rabitələrin sayı müəyyən olunmuş valentliyə uyğun gəlmir. Buna belə bir tipik misal göstərmək olar ki, titan oksidi heç vaxt  $TiO$  tərkibinə malik olmayıb, ətraf mühitdə oksigenin təzyiqindən asılı olaraq  $TiO_{1,25}$  -  $TiO_{0,60}$  tərkibində olur. Sink oksidində isə tərkib  $Zn_{1,1}O$  və  $Zn_{1,2}O$  formullarına uyğun gəlir.

Valentlik anlayışını çətinləşdirən amillərdən biri ikilaylı quruluşa malik

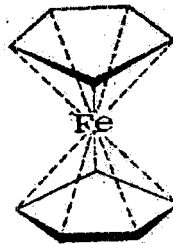
olduğu üçün sendviç birləşmələr adlanan yeni metal-üzvi birləşmələr sinfinin kəşfidir. Bunlardan ən ətraflı öyrəniləni



reaksiyası nəticəsində alınan ferrotsen və ya ditsiklopentadienil dəmir molekuludur. Ferrotsen molekulunun tədqiqi göstərir ki, onun quruluşu tamamilə orijinaldır və valentlik haqqındakı klassik təsəvvürlərə əsasən heç cür izah oluna bilmir. Bu molekulda iki pentadienil həlqəsi aralarındakı məsafə  $0,332\text{nm}$  olmaqla bir-birinə paralel, dəmir atomu isə bu həlqələrin arasında onların hər birindən  $0,166\text{nm}$  məsafədə olmaqla yerləşmişdir. Bundan başqa dəmir atomunun 10 dənə karbon atomunun hər birindən olan məsafəsi  $0,205\text{nm}$ -dir. Bu halda pentadienil həlqələrindəki bütün karbon atomları eyni hüquqlüdür:

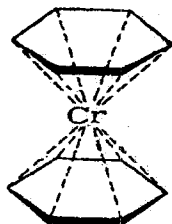


Beləliklə, ferrotsen molekulunun fəza quruluşu mərkəzində dəmir atomu yerləşmiş pentaqonal antiprizma şəklindədir:



Dibenzolxrom  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$  molekulu da maraqlı quruluşa malikdir. Rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir

ki, dibenzolxrom molekulunun fəza quruluşu mərkəzində xrom atomu yerləşmiş heksaqaonal antiprizma şəklindədir:



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

Hal-hazırda kobalt, nikel, titan və digər metallar daxil olan çoxlu sayda sendviç birləşmələr məlumdur. Sendviç birləşmələrdə kimyəvi rabitələrin xarakteri kvant kimyası metodları ilə müxtəlif təbiiqatçılar tərəfindən araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə kimyəvi rabitələr klassik qanunlara açıq-aşkar uyğun gəlmir. Belə ki, ferrotsendə dəmir atomunu 10 valentli, dixlorbenzolda isə xrom atomunu 12 valentli hesab etmək mənasız işdir.

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

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

Dəəmlı, verilmiş birləşmədə elementin valentliyinin bu elementin iştirak etdiyi «rabitələrin sayı» kimi təyin edilməsi ümumi qayda deyildir və bunun heç bir əsası yoxdur. Bununla əlaqədar olaraq belə bir sual meydana çıxır ki, valentlik sərbəst atomun

xassəsidir, yoxsa kimyəvi rəbitədə olan atomun? Bu suala birmənalı cavab hələ ki, verilməmişdir. Valentlik haqqında klassik təsəvvürlərə uyğun gəlməyən faktların gəldikcə artması əksər hallarda belə bir fikrin yaranmasına səbəb olur ki, bu təsəvvürlər, ümumiyyətlə, əsassızdır. Ona görə də bəzi tədqiqatçılar hətta təklif edirlər ki, öz əvvəlki mənasını itirdiyinə görə, valentlik anlayışından əl çəkmək lazımdır. Digər qrup tədqiqatçılar isə belə hesab edirlər ki, valentlik anlayışı nəinki rədd edilməli, əksinə, saxlanmalı və molekulların quruluşu haqqında ən yeni təsəvvürləri də nəzərə almaqla bu anlayış özünün daha dərin mənasını alaraq inkişaf etdirilməlidir. Bu nöqteyi-nəzərlərdən hansının düzgün olduğunu, əlbəttə, zaman göstərəcəkdir. Hal-hazırkı dövrdə isə atomun valentliyinin kvant kimyası təsəvvürlərinə əsaslanaraq təyin edilməsi daha aktual görünür.

Əvvəlcə VR metoduna (§10) görə valentliyin təyininə baxaq. Kimyada qəbul olunmuş təsəvvürlərə uyğun olaraq  $A$  atomunun valentliyi  $V_A$  onun əmələ gətirdiyi rəbitələrin sayı ilə təyin olunur:

$$V_A = \sum_{B \neq A} K_{AB} \quad (25.1)$$

VR metoduna görə  $K_{AB}$  kəmiyyəti

$$K_{AB} = \sum_{\partial \ell} \varpi_{\partial \ell} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} K_{ab}^{(\partial \ell)} \quad (25.2)$$

düsturuna əsasən tapılır. Burada  $\varpi_{\partial \ell}$ -kəmiyyəti  $\partial \ell$  sayılı limit quruluşunun çəkisi (mövcud olma ehtimalı),  $K_{ab}^{(\partial \ell)}$  isə ya vahidə, ya da sıfıra bərabər. Əgər  $\partial \ell$  limit quruluşunda  $\varphi_a$  və  $\varphi_b$  orbitalları cütləşmişdirsə

$$K_{ab}^{(\partial \ell)} = \begin{cases} 1, & \\ 0, & \text{əks halda} \end{cases} \quad (25.3)$$

Məsələn, benzol molekulu üçün 1 və 2 Kekule quruluşları (§10) ilə kifayətlənsək bu quruluşların çəkisi eyni olub  $\varpi_1 = \varpi_2 = \frac{1}{2}$ -dir. Onda Kekule strukturlarında iki qonşu karbon atomu üçün

$$K_{cici+1} = 0,5 \cdot 2 + 0,5 \cdot 1 = 1,5 \quad (25.4)$$

olar. Doğrudan da, təcrübə göstərir ki, benzol həlqəsində bütün



rabitələr eynidir və onların uzunluğu (0,140 nm) etanda və etilendə C-C rabitəsinin uzunluqları (0,154nm və 0,134nm) arasında yerləşir.

Benzol molekulu üçün Rumer strukturlarının beşini də (§10) nəzərə aldıqda  $K_{C_{iC_{i+1}}}$  azalır və bir-birinin qarşısında duran karbon atomları üçün  $K_{C_1C_4} \neq 0, K_{C_3C_6} \neq 0, K_{C_2C_5} \neq 0$  alınır.

Yunq sxemlərinə uyğun bazis quruluşlarına keçdikdə isə  $C_2C_3, C_4C_5$  və  $C_1C_6$  rabitələri birqat alınır ( $K_{C-C} = 1$ ),  $C_1C_2, C_3C_4$  və  $C_5C_6$  rabitələri üçün isə  $K_{C-C} > 1$  olur. Belə uyğunsuzluq müşahidə olunan çoxlu sayda digər misallar da vardır.

(25.2)-ni (25.1)-də nəzərə alsaq VR metoduna görə  $A$  atomunun valentliyi üçün

$$V_A = \sum_{B \neq A} \sum_{\partial \ell} \varpi_{\partial \ell} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} K_{ab}^{\partial \ell} = \sum_{\partial \ell} \sum_{a \in A} \varpi_k V_a^{(\partial \ell)} \quad (25.5)$$

düsturunu yaza bilərik. Burada

$$V_a^{\partial \ell} = \sum_{B \neq A} \sum_{b \in B} K_{ab}^{(\partial \ell)} \quad (25.6)$$

Kəmiyyəti  $a \in A$  atom orbitalının  $A$  atomunun valentliyinə verdiyi paydır və o, ya sıfır, ya da vahidə bərabər olur.

Misal olaraq yenə də benzol molekulu üçün Kekule quruluşları ( $\partial \ell = 1, 2$ ) ilə kifayətlənməklə bu molekulda karbon atomunun valentliyini (25.5) düsturuna əsasən hesablayaq:

$$V_{C_1} = \left[ \varpi_1 (K_{12}^1(\pi) + K_{12}^1(\sigma)) + \varpi_2 (K_{12}^2(\pi) + K_{12}^2(\sigma)) \right] + \left[ \varpi_1 (K_{16}^1(\pi) + K_{16}^1(\sigma)) + \varpi_2 (K_{16}^2(\pi) + K_{16}^2(\sigma)) \right] \quad (25.7)$$

Burada  $\pi$  və  $\sigma$  işarələri benzolda  $\pi$ - və  $\sigma$ -atom orbitallarının cütləşməsinə uyğun gəlir. Yuxarıda göstərdiyimiz kimi,  $\varpi_1 = \varpi_2 = 0,5$  olduğunu nəzərə alsaq

$$V_{C_1} = 0,5(1+1) + 0,5(0+1) + 0,5(0+1) + 0,5(1+1) = 3 \quad (25.8)$$

olar. Bu hesablamada C-H rabitələri nəzərə alınmamışdır. C-H rabitəsi birqat olduğundan

$$K_{C_1H_1} = 0,5 \cdot 1 + 0,5 \cdot 1 = 1 \quad (25.9)$$

alarıq.

Beləliklə, benzol molekulunda karbon atomunun tam valentliyi

$$V_{C_1}^{tam} = 4 \quad (25.10)$$

olur ki, bu da klassik qiymətə uyğundur.

Müəyyən edilmişdir ki, hər bir atoma yalnız bir dənə valent konfigurasiyası uyğun gəldikdə sinqlet hallar üçün (25.5) və (25.6) ifadələrində  $V_a^{\partial \ell}$  kəmiyyəti  $\partial \ell$ -dan asılı olmur, yəni bu halda  $\partial \ell$  indeksini yazmamaq olar. Bundan başqa  $\sum_{\partial \ell} \bar{\sigma}_{\partial \ell}$  cəmi də 1-ə bərabər olur. Onda (25.5) aşağıdakı şəkllə düşür:

$$V_A = \sum_{a \in A} V_a, \quad (25.11)$$

yəni  $A$  atomunun  $\Gamma_A$  valent konfigurasiyasında valentliyi cütləşməmiş orbitalların sayına, başqa sözlə, bu atomun spin-valentliyinə bərabərdir və nə bazis strukturlarının seçilməsindən, nə də onların hər birinin çəkisindən asılı deyildir. Bu mənada valentlik molekulda atomun invariantıdır.

Bu nəticəni atomların valentliyinin empirik qaydalarına uyğunlaşdırmaq məqsədi ilə «atomun valent halı» anlayışı (bax: § ) daxil edildi.

Qeyd edək ki, spin-valentlik nəzəriyyəsi yalnız izolə olunmuş atomun xassəsi kimi valentlik haqqında deyil, həm də kimyəvi rabitə haqqında iki elektronun cütləşməsi kimi klassik təsəvvürlərin kvantmexaniki şərh baxımından ilk cəhd idi. Bu nəzəriyyədə izolə olunmuş atomun kimyəvi potensialı kifayət qədər dəqiq və tam təsvir olunurdu. Lakin molekulda yerləşən rabitəli atomun quruluş xüsusiyyətləri bu nəzəriyyədə heç də adekvat şəkildə deyil, kimyəvi birləşmənin elektron quruluşunun yalnız bir dənə Rumer diaqramı ilə əks etdirildiyi «ideal cütləşmə» yaxınlaşmasında müəyyən edilirdi. Bu isə o deməkdir ki, atomun reaksiyaya qədərki halı haqqında təsəvvürləri spin-valentlik nəzəriyyəsi yeni kvantmexaniki, yəni klassik olmayan səviyyədə şərh etdiyi halda, rabitəli atomun xassələrinin şərhində həmin nəzəriyyə Lyisin elektron cütləri nəzəriyyəsi çərçivəsindən kənara çıxır.

Müasir dövrdə molekul fizikasında əsas hesablama metodu

kimi MO LCAO metodu (§ 11) geniş tətbiq olunur. Ona görə də valentlik analizinin MO LCAO metodu əsasında kvantkimyəvi şərh daha böyük maraq kəsb edir. Valentlik anlayışının MO LCAO metoduna əsaslanan şərh və valentliyin kəmiyyətə təyini üsulu ilk dəfə 1972-ci ildə təklif olunmuş və sonrakı dövrdə valentliyin MO LCAO nəzəriyyəsi sürətlə inkişaf etdirilmişdir.

Valentliyin və kimyəvi rabitənin neçə qat olmasını (sayını) MO LCAO metoduna əsasən şərh etmək üçün  $A$  atomunu riyazi olaraq müəyyən atom orbitalları və ya atom spin-orbitalları yığını ilə xarakterizə etmək qəbul olunmuşdur. Lakin bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, molekulun daxilində olan  $A$  atomunun spin-orbitalları dedikdə izolə olunmuş bu atomun spin-orbitalları başa düşülməməlidir, çünki molekul əmələ gələrkən atomlar bir-birinə yaxınlaşdıqda onların spin-orbitalları ümumi halda ortoqonal olmur və bu mənada «biri digərinə daxil olur». Kimyəvi rabitədə iştirak edən atomu riyazi modelləşdirmək üçün isə ortonormal bazis təşkil edən funksiyalardan istifadə etmək əlverişlidir. Bu məqsədlə izolə olunmuş atomların  $\varphi_A^0, \varphi_B^0, \dots$  spin-orbitallarına uyğun olan yeni ortonormal bazisdən istifadə olunur. İlkin

$$\varphi^0 = \{\varphi_A^0, \varphi_B^0, \dots\} \quad (25.12)$$

bazisin ortoqonallaşdırılması zamanı izolə olunmuş atomların spin-orbitallarının deformasiyası minimum olmalıdır.

MO LCAO metoduna görə valentlik anlayışını şərh etmək üçün, sadəlik naminə, qapalı təbəqəli molekula baxaq. Belə molekulda  $N$  elektron  $N/2$  sayda molekulyar orbitalda yerləşir və o,  $N$  sayda molekulyar spin-orbitallardan düzəldilmiş bir dənə determinant dalğa funksiyası ilə təsvir olunur (birdeterminantlı yaxınlaşma). Müəyyən edilmişdir ki, bu yaxınlaşmada molekulda  $A$  və  $B$  atomları arasındakı kimyəvi rabitənin neçə qat olmasını göstərən  $K_{AB}$  ədədi (rabitələrin sayı)

$$K_{AB} = \sum_{ij} 2 \left( \sum_{q \in A} c_{qi} c_{qj}^* \right) \left( \sum_{p \in B} c_{pi}^* c_{pj} \right) \quad (25.13)$$

kimi təyin olunur. Burada  $c_{qi}$  - MO LCAO metoduna görə təyin

olunmuş molekulyar orbitalların (11.1) ifadəsində bazis atom orbitallarının əmsallarıdır.

Klassik təsəvvürlərə görə  $K_{AB}$  müsbət həqiqi ədəddir. (25.13) kimi təyin olunan  $K_{AB}$  kəmiyyəti molekulu təşkil edən atomlardan hər hansı birinin spin-orbitallarının unitar çevrilməsinə (məsələn, hibridləşməsinə) və atom-spin orbitallarının yönəlməsinə nəzərən invariantdır.

Klassik kimyəvi quruluş nəzəriyyəsində baxılan molekulda hər bir atomun valentliyi dedikdə həmin atomun bu molekulda halını xarakterizə edən ədəd başa düşülür. Məsələn,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  molekullarında karbon atomu 4-,  $CH_3$ -də 3-,  $CH_2$ -də 2-,  $CH$ -da 1-valentli hesab olunur;  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $ClF$  molekullarında xlor atomu 1-,  $ClF_3$ -də 3-,  $ClF_5$ -də isə 5-valentlidir və s. Kimyəvi birləşmədə  $A$  atomunun  $V_A$  valentliyinin onun digər atomlarla əmələ gətirdiyi rabitələr üzrə paylanması rabitələrin neçə qat olduğunu göstərən  $K_{AB}$  ədədi ilə təsvir olunur və özü də  $A$  atomunun valentliyi (25.1) kimi təyin olunur.

Beləliklə, (25.1) və (25.13) ifadələrinə əsasən MO LCAO metoduna görə qapalı təbəqəli molekulda atomun valentliyi

$$V_A = \sum_{B \neq A} K_{AB} = \sum_{B \neq A} \sum_{ij} 2 \left( \sum_{q \in A} c_{qi} c_{qj}^* \right) \left( \sum_{p \in B} c_{pi}^* c_{pj} \right) \quad (25.14)$$

kimi təyin olunur.

Deməli, (11.1) ifadəsinə daxil olan  $c_{qi}$  əmsallarını bilərək (25.14) düsturundan istifadə etməklə atomun valentliyini MO LCAO metoduna əsasən bu metodun imkan verdiyi dəqiqliklə hesablamaq olar.

Hər bir  $\varphi_k$  atom spin-orbitalını onun məskunluğu, yəni bu spin-orbitala təsvir olunan halda yerləşən elektronların kvantmexaniki mənada orta sayı

$$\lambda_k = \langle \varphi_k | \hat{p} | \varphi_k \rangle \quad (25.15)$$

və bu halda elektronların sayının dispersiyasının kvadratı (orta kvadratik flüktuasiyası)

$$(\Delta\lambda_k)^2 = \langle \varphi_k | (\hat{\rho} - \lambda_k)^2 | \varphi_k \rangle = \langle \varphi_k | (\hat{\rho}_k) | \varphi_k \rangle - \lambda_k^2 \quad (25.16)$$

ilə xarakterizə oluna bilər. Burada  $\hat{\rho}$  -birelektronlu sıxlıq operatorudur. Onda

$$\lambda_A = \sum_{q \in A} \lambda_q \quad (25.17)$$

kəmiyyəti  $A$  atomunun tam elektron məskunluğunu təyin etmiş olur. Adətən bu kəmiyyətin əvəzinə atomun formal yükü adlanan və

$$q_A = z_A - \lambda_A \quad (25.18)$$

kimi təyin olunan kəmiyyətdən istifadə olunur. Burada  $z_A$ -atomun nüvəsinin yüküdür.

Ayındır ki, atomun formal yükü onun elektrovalentliyi anlayışına uyğun gəlir.

Müəyyən edilmişdir ki, atomun valentliyi (25.16) düsturu ilə təyin olunan  $(\Delta\lambda_k)^2$  kəmiyyəti vasitəsilə

$$V_A = 2 \sum_{q \in A} (\Delta\lambda_q)^2 \quad (25.19)$$

kimi ifadə oluna bilər. Bu ifadə valentlik anlayışının əslində kvantkimyəvi mahiyyətini açır: atomun valentliyi kimyəvi birləşmədə bu atomu təmsil edən hibridləşmiş və ortoqonallaşdırılmış spin-orbitalların məskunluğunun dispersiyalarının kvadratları cəminin iki mislinə bərabərdir.

Yuxarıda şərh olunan formalizmi nümayiş etdirmək məqsədilə kimyəvi birləşmələrin valent quruluşunun MO LCAO metoduna əsasən kvantkimyəvi tədqiqinə aid külli miqdarda misallar vardır. Onlardan bəziləri aşağıda verilmişdir.

Eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullarda atomların valentliyi bu molekullarda rabitənin sayı ( $K_{AB}$ ) ilə eyni olub, tam və ya yarımtam ədəddir. Buna aid misallar 25.1 cədvəlində verilmişdir. Bu cədvəldən görünür ki,  $K_{AB}$  kəmiyyəti  $A-B$  rabitəsinin yaranmasını təmin edən elektron cütlərinin sayına bərabərdir.

Doğrudan da, ilk növbədə rabitə əmələ gətirən spin-orbitallar məskunlaşdığından onların  $n_r$  sayı rabitəni zəiflədən spin-

orbitalların  $n_z$  sayından az olduğu üçün belə hesab etmək olar ki, eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekullarda rabitənin neçə qat olmasını göstərən  $K_{AB}$  ədədi rabitə əmələ gətirən və rabitəni zəiflədən məskunlaşmış birelektronlu spin-orbitalların sayının fərqi yarısına bərabər olan tam və ya yarımtam ədəd olmalıdır:

$$K_{AB} = \frac{1}{2}(n_r - n_z) \quad (25.20)$$

$HCN$  molekulinin (§21) valent strukturunun hesablanmış parametrləri klassik nəzəriyyədən bu molekul üçün məlum olan parametrlərlə praktik olaraq uyğündür: bir qat  $H-C$ , üçqat  $C \equiv N$  rabitəsi, bir valentli hidrogen, dördvalentli karbon və üçvalentli azot (cədvəl 25.2).

Cədvəl 25.1

Eyni atomlardan təşkil olunmuş bəzi ikiatomlu molekullarda rabitələrin sayı ( $K_{AB}$ ) və atomların valentliyi ( $V_A$ )

(İkiatomlu molekulların termlərinin işarələnməsi, bax: § )

Molekul	Term	$K_{AB}$	$V_A$	Molekul	Term	$K_{AB}$	$V_A$
$H_2^+$	$2\Sigma_g^+$	0,5	0,5	$C_2$	$1\Sigma_g^+, 3\Pi_u$	2	2
$H_2$	$1\Sigma_g^+$	1	1	$N_2^+$	$2\Sigma_g^+$	2,5	2,5
$He_2^+$	$2\Sigma_u^+$	0,5	0,5	$N_2$	$1\Sigma_g^+$	3	3
$He_2$	$1\Sigma_g^+$	0,5	0,5	$O_2^+$	$2\Pi_g$	3	3
$Li_2$	$1\Sigma_g^+$	0	0	$O_2$	$3\Sigma_g^-$	2,5	2,5
$Be_2$	$1\Sigma_g^+$	1	1	$F_2$	$1\Sigma_g^-$	2	2
$B_2$	$3\Sigma_g^-$	1	1				
		0	0			1	1
		1	1				

## HCN molekulunun valent quruluşu

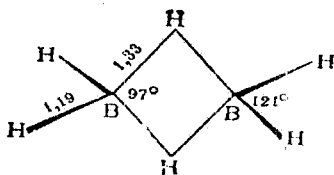
Atom	$V_A$	rabita	$V_{AB}$
H	1,0	HC	1,0
C	4,0	CN	3,0
N	3,0	HN	0,0

25.3 cədvəlində sadə  $AH_k$  tərkibli bəzi hidridlər üçün yarımempirik Hofman metodu ilə tapılmış molekulyar orbitallarından istifadə etməklə atomların formal yüklərinə əsasən aparılmış hesablamaların nəticələri verilmişdir. Bu cədvəldən görünür ki, hidridlərdə hidrogen atomunun valentliyi 1-ə kifayət qədər yaxındır və digər elementlərin valentliyini təyin etmək üçün standart ola bilər. Doğrudan da  $AH_k$  hidridlərində  $A$  elementinin valentliyi ona birləşən hidrogen atomlarının  $k$  sayına yaxın olur.

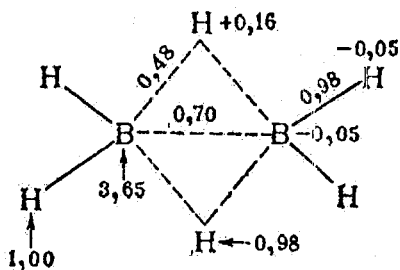
Cədvəl 25.3

$AH_k$	$V_A$	$V_H$	$K_{AH}$	$K_{HH}$
LiH	0,86	0,86	0,86	-
(BeH <sub>2</sub> )	1,98	0,99	0,99	0,00
(BeH <sub>3</sub> )	3,00	1,00	1,00	0,00
CH <sub>4</sub>	3,98	1,00	1,00	0,00
NH <sub>3</sub>	2,88	0,99	0,96	0,02
OH <sub>2</sub>	1,96	0,98	0,98	0,00
FH	0,88	0,88	0,88	-
ClH	0,99	0,99	0,99	-
BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,89	0,97	0,97	0,00
CH	0,99	0,99	0,99	-
CH <sub>2</sub>	1,97	0,99	0,98	0,01

Diboran molekulunun (B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) quruluşu valentlik nəzəriyyəsi baxımından çox böyük maraq kəsb edir. Belə ki, bu molekulda H' hidrogen atomlarının hər birindən eyni məsafədə yerləşən iki dənə B atomu vardır.



Hər bir bor atomu da öz növbəsində dörd dənə hidrogen atomu ilə bilavasitə rəbitədə iştirak edir. Bor atomlarının özləri arasında rəbitənin olması imkanını da nəzərdən qaçıрмаq olmaz. Bu deyilənlər göstərir ki, diboran molekulu valent strukturunun kvantkimyəvi təhlili məqsədmüvafiqdir. Hofman metodu ilə aparılmış kvantkimyəvi hesablamalara əsasən diboran molekulu üçün qurulmuş valent diaqramı aşağıdakı kimidir:



Rəbitənin neçə qat olması ( $K_{AB}$ ) bu rəbitəyə uyğun olan valent xəttinin üzərində, atomun valentliyi bu atoma doğru çəkilmiş oxun başlanğıcında və hər bir atomun formal yükü isə bu atomun yanında uyğun ədədlə göstərilmişdir.

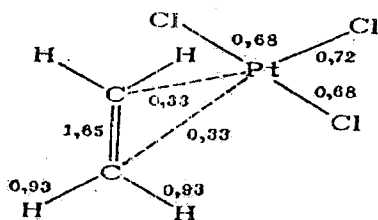
Tseyze duzunun  $[C_2H_4PtCl_3]^-$  klassik valentlik təsəvvürlərinə görə anlaşılmaz olan valent strukturunun yarımempirik kvant kimyəvi SCF MO LCAO SNDO metodu ilə hesablanmasından bu duza daxil olan atomların valentliyi üçün aşağıdakı qiymətlər alınmışdır:

Atom	.....	Pt	C	H	sis-Cl	trans-Cl
Valentlik	.....	2,9	4,0	1,0	1,1	1,2

Tseyze duzunda valentliklərin rəbitələr üzrə paylanması



onların neçə qat olması ilə ( $K_{AB}$ ) təsvir edən diaqram aşağıdakı kimidir:



Atomları dolmaqda davam edən  $d$ - elektron təbəqəsinə malik olan elementlərin valentliyinin tədqiqi xüsusi maraq kəsb edir. Valentliyin MO LCAO metoduna görə təyininə əsaslanaraq trans- $[PtXCl_3]$  və trans- $[PtX(NH_3)Cl_2]$  kompleks ionlarda (burada  $X$  ilə  $C_2H_4$ ,  $PH_3$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $H^-$ ,  $CN^-$ ,  $CH_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_2^-$  işarə edilmişdir) platin atomunun valentliyi yarımempirik kvantkimyəvi metodlarla hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə platin atomunun valentliyi  $2 < V_{pt} < 3$  intervalında qiymətlər alır.

Valentliyin MO LCAO metoduna görə təyini üçün yuxarıda şərh olunan formalizmdən istifadə edərək çoxlu sayda üzvi birləşmələrin molekullarının valent strukturunun kvantkimyasının yarımempirik metodları ilə hesablanması nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu hesablamaların nəticələri klassik kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin dayanıqlı üzvi birləşmələrdə karbon atomunun dörd valentli olması haqqında fundamental postulatına uyğun gəlir. Bu birləşmələr üçün xarakterik olan karbon-karbon rabitələrinin neçə qat olmasını göstərən  $K_{CC}$  parametri olduqca müxtəlif qiymətlər alır. Belə ki, qoşma üzvi birləşmələrdə birqat, ikiqat və üçqat karbon-karbon rabitələrindən başqa  $K_{CC}$ -nin aralıq qiymətlərinə uyğun gələn digər rabitələr də mövcuddur. Üzvi birləşmənin valent strukturunun parametrlərini hesablamaqla onun kimyəvi xassələri haqqında lazımi məlumatlar əldə etmək olar.

## V FƏSİL

### MOLEKULLARDA İZOMERLİK

#### § 26. Molekulların quruluşu haqqında təsəvvürlərin inkişafı

Molekulun quruluşu dedikdə onun kimyəvi quruluşu, həndəsi (fəza) quruluşu və elektron quruluşu başa düşülür. M.V.Lomonosov fərz edirdi ki, molekul bir-biri ilə əlaqəli olan atomlar toplusundan ibarətdir və özü də eyni atom tərkibinə malik olan, lakin bu atomlar arasındakı əlaqələrin qaydasına görə bir-birindən fərqlənən müxtəlif molekullar mövcud ola bilər. Molekulların quruluşu haqqında klassik nəzəriyyənin əsasları XIX əsrin ikinci yarısında həm kimyaçılar, həm də fiziklər tərəfindən işlənib-hazırlanmışdır.

Molekulların kimyəvi quruluşunun klassik nəzəriyyəsinin yaradılması Butlerov, Frankland, Kuper, Kekule, Vant-Hoff, Le-Bel, Markovnikov və s. kimi görkəmli kimyaçı alimlərin adı ilə bağlıdır. Belə ki, Franklandın (1852) işlərindəki molekulda kimyəvi rabitələrin mövcudluğu və atomların müəyyən valentliyə malik olması haqqında olan təsəvvürlərə əsaslanaraq Kuper (1858), molekulun bir-biri ilə əlaqəli atomlar toplusu kimi modeli əsasında bir sıra molekulların quruluşunu qrafik formullarla təsvir etməyə cəhd göstərmişdir. Bu formullar molekulda atomların bir-biri ilə rabitələnməsi ardıcılığını göstərirdi. Kuper öz ideyalarını ardıcıl bir ümumi nəzəriyyə səviyyəsinə qədər inkişaf etdirmədi. Lakin sonralar molekulların quruluşu üçün Kuperin qrafik üsulu inkişaf etdirilərək molekulların quruluşunun kimyəvi formullar vasitəsilə verilməsinə imkan yaratdı. 1859-186-cı illərdə Kekule belə bir nəticəyə gəldi ki, üzvi maddələrin molekullarında karbon atomlarından ibarət olan zəncirlər vardır. Kuper, ondan əvvəl daxil edilmiş valentlik anlayışına əsaslanaraq, üzvi birləşmələrdə karbon atomunun dörd valentli olması haqqında fikir irəli sürdü.

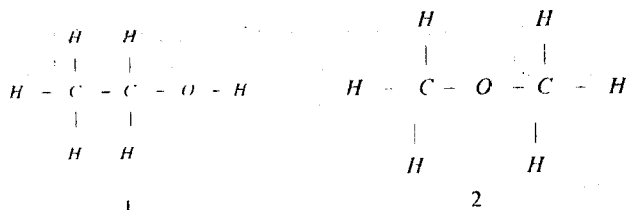
Molekulların ümumi və ardıcıl kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin yaradılması A.M.Butlerovun adı ilə bağlıdır. Belə ki, 186-cı ildə Butlerov hər bir molekulun bir-biri ilə rabitələri olan müəyyən

atomlar çoxluğundan təşkil olunması haqqındakı təsəvvürlərə əsaslanaraq mahiyyəti ümumi şəkildə aşağıdakı müddəalardan ibarət olan kimyəvi quruluş nəzəriyyəsini irəli sürdü:

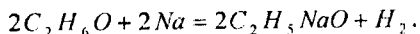
1. molekulda atomlar bir-biri ilə müəyyən qayda üzrə birləşirlər;
2. atomların birləşməsi onların valentliyinə uyğun olaraq baş verir;
3. maddənin xassələri təkcə atomların təbiətindən və miqdarından asılı olmayıb, həm də onların necə yerləşməsindən, yəni molekulların kimyəvi quruluşundan asılıdır.

Molekulda atomların qarşılıqlı təsirini Butlerov əsas və əlavə qarşılıqlı təsir olmaqla iki qrupa bölürdü: atomların müəyyən cütləri arasındakı kimyəvi rabitələr əsas qarşılıqlı təsir, bir-biri ilə əsas qarşılıqlı təsir vasitəsilə bilavasitə əlaqələnməyən atomlar arasında qarşılıqlı təsir isə əlavə qarşılıqlı təsir (induksiya effekti) hesab olunurdu. Əsas qarşılıqlı təsirləri, yəni kimyəvi rabitələri təsvir edərkən Butlerov Franklandın (1852) işlərində molekuldakı atomlar üçün təklif olunmuş hərislik vahidləri və valentlik ədədləri haqqında təsəvvürlərə əsaslanırdı. O, rabitənin bir neçə qat ola bilməsi haqqında fikir söylədi. Butlerova görə əsas qarşılıqlı təsirlərin, yəni kimyəvi rabitələrin ardıcılığı və bir neçə qat ola bilməsi kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir.

Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi üzvi maddələrin müxtəlifliyini izah etdi və aqnostik tiplər nəzəriyyəsinə (§25) həlledici zərbə vuraraq göstərdi ki, molekulların daxili quruluşu dərk oluna bilər. Kimyəvi çevrilmələri öyrənərək Butlerov nəzəriyyəsi əsasında molekulların quruluşunu bilmək olar, yəni bu nəzəriyyə maddənin quruluşunun tədqiqinin kimyəvi metodlarını göstərmiş oldu. Məsələn, etil spirti molekulunun  $C_2H_6O$  kimyəvi formuluna əsasən, elementlərin valentliyini nəzərə almaqla, kimyəvi quruluş üçün iki variant fərz etmək olar:



Etil spirtinin kimyəvi reaksiyalarının tədqiqi göstərir ki, onun molekulu 1 quruluşuna malikdir. Belə ki, metal natriumun etil spirtinə təsiri zamanı yalnız bir dənə hidrogen atomunun əvəz olunması baş verir:

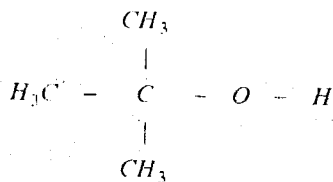


Bu isə 1 quruluşuna uyğun gəlir, çünki məhz həmin quruluşda oksigen atomu ilə rəbitədə olan bir dənə hidrogen atomu karbon atomları ilə rəbitədə olan digər hidrogen atomlarından fərqlidir.

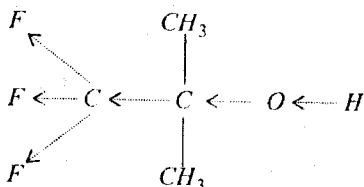
Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi yaradıldıqdan sonra keçən dövr ərzində minlərlə üzvi və element üzvi maddələrin molekullarının struktur formulları tapılmışdır, özü də onların bəzilərini müəyyən etmək üçün gərgin axtarışlar və uzun müddət tələb olunmuşdur. Məsələn, xinin molekulunun quruluşunu tapmaq üçün müxtəlif ölkələrin tədqiqatçıları 60 ildən çox vaxt sərf etmişlər.

Molekulların quruluşunun XX əsrdə işlənilib-hazırlanmış metodlar vasitəsilə öyrənilməsi molekullarda atomların Butlerov nəzəriyyəsinə görə tapılmış yerləşməsini parlaq şəkildə təsdiq etdi. Bu isə o deməkdir ki, Butlerov nəzəriyyəsi molekulların quruluşu haqqında müasir təlimin əsasını təşkil edir.

Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi elmə molekullarda atomların qarşılıqlı təsiri kimi çox vacib bir təsəvvür daxil etmiş oldu. Bu təsəvvürə görə, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, molekulda təkcə bilavasitə rəbitədə olan atomlar deyil, molekuldakı bütün atomlar arasında qarşılıqlı təsir mövcuddur. Aydın ki, əlavə qarşılıqlı təsir (induksiya effekti) nisbətən zəif olmalıdır. Lakin bəzi hallarda o, böyük də ola bilər. Belə ki, əgər



üçlü butil spirtində metil qruplarından birində bütün hidrogen atomları fluor atomları ilə əvəz olunsaydı, spirt turşu xassəsi kəsb edir. Bu, onunla izah olunur ki, elektrona hərisliyi böyük olan fluor elektronları özünə cəzb edir və onun molekula daxil edilməsi atomlar zənciri boyunca elektronların sürüşməsinə səbəb olur:



İnduksiya effekti yaradan atomdan uzaqlaşdıqca bu sürüşmə azalır.

A.M. Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi 1823-cü ildə Libix və Veler tərəfindən kəşf olunmuş və öz növbəsində bu nəzəriyyənin inkişafında mühüm rol oynamış izomerlik hadisəsini izah etdi. Bu hadisə eyni kimyəvi tərkibə malik, lakin molekulların quruluşu və ona görə də xassələri müxtəlif olan bir neçə birləşmənin mövcud olmasından ibarətdir. Belə maddələrin mövcud olması haqqında ideya hələ M.V. Lomonosov tərəfindən irəli sürülmüşdü. 1745-ci ildə «Metal parıltısı haqqında» adlı elmi işində o yazırdı ki, maddənin xassələrinin dəyişməsi səbəblərindən biri onun hissələrinin yerləşməsinin dəyişməsi ola bilər.

Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsində molekula dinamik bir varlıq kimi baxılırdı. Belə ki, bu nəzəriyyənin inkişaf etdirilməsinə aid proqramda molekula daxilində atomların rəqsi və bütövlükdə molekulun fırlanması kimi hərəkətlərə baxılması nəzərdə tutulurdu. Bu işə molekulun fiziki baxımdan quruluşu haqqında Klauziusun təsəvvürləri (1857) ilə uyğun gəlirdi. Klauzius da molekula bir-biri ilə rəbitəli olan atomlar toplusu kimi baxaraq belə hesab edirdi ki, molekulun bütövlükdə irəliləmə və fırlanma

hərəkətindən başqa, həm də onun daxilində atomların öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqsi hərəkətləri mümkündür. Çoxlu sayda maddələrin molekullarının quruluşu üçün 1861-ci ildə Loşmidt tərəfindən orijinal fiziki modellər təklif olundu. Molekulların həndəsi konfigurasiyası (quruluşu) haqqında 1874-cü ildə Vant-Hoffun və Le Belin fikirləri A.M. Butlerovun nəzəriyyəsinə mühüm əlavə kimi böyük əhəmiyyət kəsb etdi. 1874-cü ildə hollandiyalı Vant-Hoff və fransalı Le Bel bir-birindən asılı olmayaraq belə bir fərziyyə irəli sürdülər ki, karbon atomunun dörd valentliyi fəzada müəyyən cür yerləşmişdir. Onların fikrincə karbon atomunun valentlikləri mərkəzində bu karbon atomu yerləşən tetraedrin (yan üzvləri və oturacağı düzgün üçbucaqlar olan piramidanın) təpələrinə doğru aralarındakı bucaqlar  $109^{\circ}28'$  olmaqla yönəlmişlər. Molekulların fəza (həndəsi) quruluşu haqqında yaranan bu ilk təşəvvürlər sonralar kimyanın stereokimya bölməsi kimi inkişaf etdirildi.

Molekulların həndəsi quruluşuna aid məsələlər yalnız digər hissəciklərdən kifayət qədər izolə olunmuş molekullar, yəni çox da yüksək təzyiqlərdə olmayan qaz və ya buxar halında olan maddənin molekulları üçün baxılmalıdır. Çünki qaz fazasından kondensə olunmuş fazaya (maye, bərk) keçdikdə, habelə yüksək təzyiqlərdə və sıxlıqlarda molekulların həndəsi quruluşunda həm kiçik, bir sıra hallarda isə, həm də böyük dəyişikliklər baş verə bilər.

Həm klassik fizika, həm də kvant mexanikası baxımından hər hansı bir molekulun müəyyən dəqiq həndəsi quruluşunu tapmaq prinsipcə mümkün deyildir. Çünki molekulun hər bir anı elektron-rəqs-fırlanma halına müəyyən ani fəza quruluşu uyğun gəlir. Klassik fizikada molekulun ani həndəsi quruluşu 1) atomların tarazlıq vəziyyətlərinin çoxluğu və 2) bu tarazlıq vəziyyətləri ətrafında baş verən rəqslərin müəyyən halında hər bir zaman anında atomların tarazlıq vəziyyətindən meylini müəyyən edən vektorlarla təyin edilir. Kvant mexanikasında isə molekulda atomların nüvələrinin müəyyən tarazlıq vəziyyətində sükunətdə olması haqqında danışmaq olmaz.

Çünkü, kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə həmişə sıfırıncı rəqslər mövcuddur.

Beləliklə, aydın olur ki, molekulun həndəsi quruluşu dedikdə onu təşkil edən atomların nüvələrinin müəyyən bir fəza konfigurasiyasını götürmək olduqca şərti xarakter daşıyır. Ona görə də klassik fizikada molekulun həndəsi quruluşu dedikdə atomların müəyyən rəqs halında onların fəzada zamana görə orta vəziyyətlərinə, kvant mexanikasında isə adiabatik yaxınlaşmada molekulun tam elektron enerjisinin minimumuna uyğun gələn nüvə konfigurasiyası başa düşülür.

Molekulun həndəsi quruluşunu müəyyən edən və bir-birindən asılı olmayan  $n$  sayda parametrlər (adətən  $n$ -molekulun rəqs sərbəstlik dərəcələrinin sayına bərabər olur) müxtəlif cür seçilə bilər. Məsələn, ən sadə hal olan ikiatomlu molekul üçün bu seçim birqiymətlidir. İkiatomlu molekulun həndəsi quruluşu yalnız bir parametrlə, yəni nüvələrarası  $R$  məsafəsi ilə təyin olunur. Xətti olmayan üçatomlu molekulların həndəsi quruluşunu təyin edən  $n=3 \cdot 3 - 6 = 3$  dənə parametr isə artıq bir neçə cür seçilə bilər. Belə ki, məsələn,  $AX_2$  kimi üçatomlu molekulun tarazlıq konfigurasiyasını (həndəsi quruluşunu) təyin edən üç parametr olaraq ya nüvələrarası üç məsafə (şəkil 26.1, a), ya da nüvələrarası iki məsafə və bunlara uyğun xətlərin istiqamətləri arasındakı bucaq (şəkil 26.1, b) götürülə bilər.



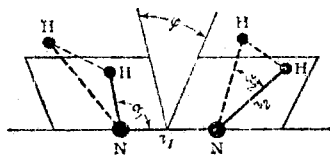
Şəkil 26.1. Üçatomlu molekulun həndəsi quruluşunu təyin edən üç parametrlin mümkün olan müxtəlif seçimləri

Mürəkkəb (dörd-, beş-, altı- və daha çox atomlu) molekulların tarazlıq konfigurasiyasını təyin edən  $n$  sayda parametrlərin seçilməsinin müxtəlif variantlarının sayı daha da çox olacaqdır.

Deməli, molekulun həndəsi quruluşunu təsvir etmək üçün fəzada nüvələrin bir-birinə nəzərən necə yerləşməsini təyin edən bir-birindən asılı olmayan hər hansı  $n$  sayda parametr seçmək lazımdır. Lakin bu parametrlərin mümkün olan ixtiyari variantını deyil, yalnız elə toplusunu seçmək lazımdır ki, kimyəvi quruluş, fiziki xassələr və fəza konfigurasiyası arasında əlaqə üçün məhz həmin toplu nisbətən sadə və aydın qanunauyğunluqlar müəyyən etməyə imkan versin. Ona görə də molekulun həndəsi quruluşunu təyin edən parametrlər olaraq aşağıdakı kimi üç qrup kəmiyyətləri götürmək daha məqsədəuyğundur:

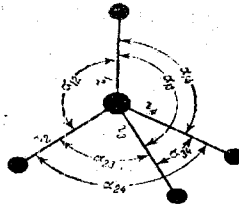
- 1) bir-biri ilə kimyəvi rabitədə olan atomlar cütünün nüvələri arasındakı məsafələr, yəni kimyəvi rabitələrin uzunluqları;
- 2) bir-biri ilə kimyəvi rabitədə olan atomlar cütünün nüvələrini birləşdirən xətlərin arasında qalan bucaqlar, yəni valent bucaqları;
- 3) molekulda bir qrup atomun digər atomlar qrupuna nəzərən dönmə bucaqları, yəni molekulun daxili fırlanma bucaqları.

Molekulun həndəsi quruluşunu təyin edən bu parametrlərin seçilməsi qaydasına hidrazin ( $N_2H_4$ ) və metan ( $CH_4$ ) molekulları misalında baxaq. Hidrazin molekulunun (şəkil 26.2) tarazlıq konfigurasiyasında həndəsi quruluşu rabitələrin uzunluqları  $R_1$  və  $R_2$ , valent bucaqları  $\alpha_1$  və  $\alpha_2$  və bir  $NH_2$  qrupunun  $N-N$  rabitə xətti ətrafında digər  $NH_2$  qrupuna nəzərən dönmə bucağı  $\varphi$  (baxılan molekulda bir dəfə daxili fırlanma bucağı) ilə təyin olunur.



Şəkil 26.2.  $N_2H_4$  molekulunun həndəsi quruluşunu təyin edən parametrlər





Şəkil 26.3.  $CH_4$  molekulunun həndəsi quruluşunu təyin edən parametrlər

Metan molekulunun isə tarazlıq konfigurasiyasında həndəsi quruluş karbon atomu ilə hidrogen atomları arasında  $R_1, R_2, R_3, R_4$  məsafələrinin və  $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{23}, \alpha_{24}, \alpha_{34}$  valent bucaqlarının verilməsi ilə təyin olunur (şəkil 26.3).

Burada bir məsələyə xüsusi diqqət yetirmək lazımdır: metan molekulunun həndəsi quruluşunu təyin etmək üçün seçdiyimiz parametrlərin sayı 10-a bərabər olub, həmin molekul üçün bir-birindən xətti asılı olmayan parametrlərin  $n=3 \cdot 5 - 6 = 9$  sayından çoxdur. Deməli, bizim seçdiyimiz 10 parametrin içərisində bir-birindən asılı olanlar da vardır. Doğrudan da, metan molekulu üçün yuxarıda göstərilən 6 dəne valent bucaqlarından yalnız 5-i bir-birindən asılı deyildir. Əgər biz oxları  $R_1, R_2$  və  $R_3$  boyunca yönəlmiş çəpbucaqlı koordinat sistemindən istifadə etsək bu, aydın olar. Belə koordinat sistemində  $R_4$  xəttinin istiqaməti, məsələn, iki dəne  $\alpha_{14}$  və  $\alpha_{24}$  bucağı ilə təyin olunur,  $\alpha_{34}$  bucağı isə onların funksiyası olur. Belə hal təkcə metan molekulunda deyil, digər molekularda da rast gəlinə bilər.

Molekulların həndəsi quruluşunu təyin etmək üçün seçilən parametrlərin içərisində bir-birindən asılı kəmiyyətlərin olması heç də narahatlıq doğurmamalıdır. Bu, o deməkdir ki, baxılan molekulun həndəsi quruluşu ciddi tələb olunandan daha çox sayda parametrlə xarakterizə olunur. Lakin molekulun həndəsi quruluşunu təyin edən parametrlərin belə seçilməsi molekulun fəza quruluşunda

olan simmetriyanı (əgər o, varsa) ifadə etməyə və bütün bu parametrləri yuxarıda göstərilən üç qrupa ayırmağa imkan verdiyi, bu qruplardan hər biri isə öz növbəsində xüsusi xarakterik xassələrə və nisbətən sadə ifadə oluna bilən qanunauyğunluqlara malik olduğu üçün digər seçimlərə nisbətən əlverişli olur.

Molekulların həndəsi quruluşu onların fizika baxımından quruluşunun tərkib hissəsidir. Belə ki, molekullarda atomların rəqsləri və molekulların fırlanması hələ Releyin (1892), Drudenin (1904) və Byerumun (1912) işlərində, maddələrin infraqırmızı spektrləri ilə əlaqədar olaraq, onların həndəsi quruluşuna əsaslanmaqla, klassik fizika qanunlarından və modellərindən istifadə etməklə tədqiq olunurdu.

Atomların və molekulların nüvə-elektron quruluşuna malik olması müəyyən edildikdən sonra atom və molekulları klassik fizika anlayışları və qanunlarına əsaslanaraq nüvə-elektron sistemi kimi təsvir etməyə çoxlu cəhdlər göstərildisə də, bu cəhdlər ümumi halda uğurlu nəticələnmədi. Molekulların elektron quruluşu yalnız kvant mexanikası yarandıqdan sonra sistemli şəkildə öyrənilməyə başlandı. 1927-1930-cu illərdə Hund, Malliken, Hersberq, Lenard-Cons kimi alimlər tərəfindən ikiatmolu molekulların elektron halları sistemləşdirildi və molekulyar orbitallar metodunun prinsiplial əsasları işlənib hazırlandı. Molekulların dalğa funksiyalarını, elektron hallarının enerjilərini və digər molekulyar sabitlərini hesablamaq üçün Qaytler və London (1927), Sleyter (1931), Ceyms və Kulic (1933), Hükkel (1934), Xartri (1928), Fok (1930), Rutan (1951) və digərləri tərəfindən təqribi metodlar yaradıldı və inkişaf etdirildi. Molekulların rəqs və fırlanma hallarının kvantmexaniki nəzəriyyəsi isə Vittmer (1927), Vanq (1929), Dennison (1931), Bonner (1934), Kinq (1937) və digər tədqiqatçılar tərəfindən yaradıldı.

Müasir dövrdə molekulların quruluşunun kvantmexaniki nəzəriyyəsi molekulların elektron quruluşunun, kimyəvi quruluşunun və həndəsi quruluşunun nəinki əsas, həm də bir çox

incə xüsusiyyətlərini izah etməyə və qabaqcadan söyləməyə prinsipcə imkan verir.

Əslində belə demək olar ki, hər bir molekulun kimyəvi quruluşu, həndəsi (fəza) quruluşu və ölçüləri bilavasitə onun elektron quruluşu ilə təyin olunur. Molekulun hər bir dayanıqlı elektron halı da nüvələrin müəyyən tarazlıq konfigurasiyası ilə xarakterizə olunur. Bu tarazlıq konfigurasiyası molekulun nüvələrin nisbi koordinatlarının funksiyası olan  $\varepsilon_{el}(\rho)$  tam elektron enerjisinin minimumuna və molekulun müəyyən  $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho)$  elektron enerji səviyyəsinə uyğun gəlir.

Molekulun tarazlıq konfigurasiyasını xarakterizə edən parametrlərin ədədi qiymətləri həm elektron səviyyəsinin özünün, həm də bu səviyyəyə uyğun gələn rəqs və fırlanma səviyyələrinin mühüm xarakteristikasıdır. Molekulda nüvələrin verilmiş nisbi yerləşməsində elektronların müəyyən qayda üzrə hərəkəti sayəsində elektron sıxlığının uyğun paylanması alınır. Molekulda nüvələrin rəqsləri tarazlıq vəziyyətləri ətrafında baş verdiyindən rəqs səviyyələri və rəqs spektrləri də tarazlıq konfigurasiyasından əsaslı şəkildə asılı olur. Bundan başqa, molekulun ətalət momentləri və deməli, fırlanma səviyyələri və fırlanma spektrləri də nüvələrin tarazlıq konfigurasiyasından bilavasitə asılı olur.

Baxılan molekul üçün hər biri bu molekulun müəyyən elektron enerjisinə uyğun olan bütün mümkün tarazlıq konfigurasiyaları içərisində əsas elektron halına uyğun olan tarazlıq konfigurasiyasının xassələri xüsusilə mühüm rol oynayır. Belə konfigurasiya üçün elektron enerjisinin  $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho)$  qiyməti molekulun enerjisinin mümkün olan ən kiçik qiyməti olub, əsas elektron səviyyəsinə uyğun gəlir (dəqiq qiymət üçün  $E_{el}^{(əsas)}$  qiymətinə sıfırıncı enerji də əlavə olunmalıdır). Molekulun əsas elektron halındakı tarazlıq konfigurasiyasını adətən sadəcə olaraq molekulun tarazlıq konfigurasiyası adlandırırlar və həyəcanlanmış elektron halları üçün tarazlıq konfigurasiyasına baxdıqda isə bu, xüsusi qeyd olunur.

Qeyd edək ki, həyəcanlaşmış elektron halları üçün tarazlıq konfigurasiyalarının parametrləri əsas hal üçün uyğun parametrlərdən kəskin fərqlənə bilər. Molekulu xarakterizə edən parametrlərin tarazlıq qiymətləri haqqında danışdıqda bu parametrlərin hansı elektron halına aid olduğu xüsusi qeyd olunmursa, onda həmişə belə hesab olunur ki, həmin qiymətlər molekulun əsas elektron halı (normal konfigurasiya) üçündür.

Molekulun forması və ölçüləri də onun tarazlıq konfigurasiyası ilə təyin olunur. Məlumdur ki, kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə görə atomlar molekulda müəyyən qayda ilə yerləşmişlər ki, bu da struktur formulları ilə ifadə olunur. Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin bu təsəvvürləri molekulların fiziki quruluş nəzəriyyəsində konkretləşdirilir və kimyəvi birləşmələrin fəza quruluşu haqqında təlim olan müasir stereokimya belə bir modelə əsaslanır ki, molekul müəyyən qayda ilə yerləşmiş atom nüvələrindən və onların ətrafında hərəkət edərək müxtəlif növ kimyəvi rabitələr əmələ gətirən elektronlardan ibarətdir. Kimyəvi birləşmənin fəza quruluşunu atom nüvələrinin məhz tarazlıq konfigurasiyasına uyğun yerləşməsi təyin edir. Molekulların formasını xarakterizə etmək üçün istiqamətlənmiş kimyəvi rabitələr haqqında təsəvvürlərə uyğun olaraq, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, kimyəvi rabitələrin uzunluğunu, valent bucaqlarını və daxili fırlanma bucaqlarını vermək lazımdır (bax: şəkil 26.2 və şəkil 26.3).

Molekulun verilmiş tarazlıq konfigurasiyası üçün elektronlar nüvələrin ətrafında müəyyən qayda ilə hərəkət edərək bu molekulun elektron örtüyünü əmələ gətirirlər və molekulun tam ölçüləri də onun xarici elektron təbəqəsinin ölçüləri ilə təyin olunur. Lakin elektron təbəqələri kəskin sərhədlərə malik deyildirlər, onlar yalnız elektron sıxlığının paylanması ilə xarakterizə olunurlar və ona görə də müxtəlif hadisələri öyrəndikdə molekulun ölçüləri üçün müxtəlif qiymətlər alınır. Qazda molekulların toqquşması onların ölçülərindən asılıdır və ona görə də molekulyar kinetik nəzəriyyənin düsturlarına və təcrübi faktlara əsasən molekulların en kəsiyinin sahəsini tapmaq olar. Molekulların en kəsiyinin həm də hissəciklər,

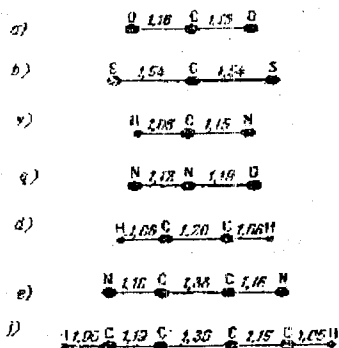
məsələn, elektronlar selinin bu molekullardan səpilməsini öyrənməklə də təyin etmək olar. Müxtəlif faktlar əsasında hesablamalar apardıqda molekulların en kəsiyinin sahəsi (molekulu sferik formaya malik hesab etdikdə isə molekulun radiusu) üçün müxtəlif qiymətlər alınır. Bunun əksinə olaraq, molekulda atom nüvələri arasında tarazlıq məsafələri, bu məsafələrin təyini üsulundan asılı olmayaraq, molekulun ölçülərinin müəyyən tam xarakteristikasını verir və bundan başqa, həm də molekulun ölçülərini müxtəlif istiqamətlər üzrə qiymətləndirməyə imkan verir. Müəyyən qayda üzrə yerləşmiş atom nüvələri ətrafında elektron sıxlığının paylanması nəzərə alaraq molekulların tam ölçülərini qiymətləndirmək və müxtəlif toqquşma prosesləri və səpilmə prosesləri üçün molekulların en kəsiyinin sahəsini prinsipcə hesablamaq olar. Molekulun ölçüləri dedikdə bu molekulun tarazlıq konfigurasiyasının ölçüləri başa düşülür ki, bu ölçülər də həmin tarazlıq konfigurasiyasının parametrlərinin, yəni tarazlıq məsafələrinin və bucaqlarının qiymətləri ilə təyin olunur.

Kimyəvi birləşmələrin tərkibinin və quruluşunun müxtəlifliyinə uyğun olaraq molekulların forması və ölçüləri də müxtəlif ola bilər. Belə ki, molekullar xətti, müstəvi, qeyri-müstəvi, budaqlanan və budaqlanmayan atom zəncirləri, dairəvi quruluşlar və s. formalarda ola bilər. Bu zaman molekulun skeleti, yəni onun tarazlıq konfigurasiyası müxtəlif dərəcəli çevikliyə malik ola bilər və bir hissələri digər hissələrinə nəzərən asanlıqla fırlana bilən molekulların mövcud olması da mümkündür. Molekulda atomların sayı çox olduqca bu molekulun ölçüləri də, ümumiyyətlə, böyük olur.

Molekulda kimyəvi rabitələrin uzunluqları adətən  $1-2\overset{0}{\text{Å}}$ , yəni  $10^{-10}m$  tərtibində olur. Atomlar arasında kimyəvi rabitə möhkəm olduqca, bir qayda olaraq, bu rabitənin tarazlıq uzunluğu da kiçik olur.

Ən sadə formalı molekullar xətti molekullar və onların xüsusi halı olan bütün ikiatomlu molekullardır. Xətti molekullara misal olaraq  $CO_2$  (karbon iki oksid),  $CS_2$  (kükürd karbon),  $HCN$  (sinil turşusu),  $N_2O$  (azot oksid) kimi üçatomlu molekulları və daha çox

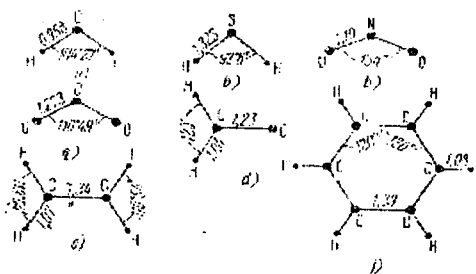
sayda atomlardan təşkil olunmuş  $C_2H_2$  (asetilen),  $C_2N_2$  (sian),  $C_4H_2$  (diasetilen) kimi molekulları göstərmək olar (şəkil 26.4). Bu molekullarda atomların nüvələri bir düz xətt üzərində



Şəkil 26.4. Bəzi xətti molekullar

yerləşmişlər və tarazlıq konfigurasiyası qonşu atomlar arasındakı rabitələrin tarazlıq uzunluqlarının verilməsi ilə tam təyin olunur; ikiatomlu molekulda bu məsafə yeganə  $R_e$  tarazlıq məsafəsidir.

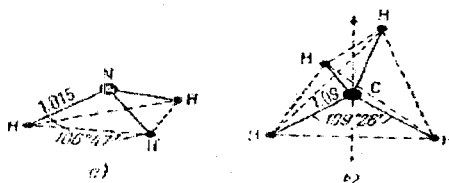
Xətti molekullara nisbətən bir qədər mürəkkəb formalı molekullar atomlarının nüvələri bir müstəvi üzərində yerləşən xətti olmayan müstəvi molekullardır. Belə molekullara misal kimi xətti olmayan bütün üçatomlu molekulları (bu molekullarda üç nüvənin vəziyyəti uyğun müstəvinin vəziyyətini təyin edir), məsələn,  $H_2O$  (su),  $H_2S$  (kükürd hidrogen),  $NO_2$  (azot iki oksid),  $O_3$  (ozon) və dörd, beş, altı və daha çox atomdan ibarət olan molekulları, məsələn,  $H_2CO$  (formaldehyd),  $C_2H_4$  (etilen),  $C_6H_6$  (benzol) göstərmək olar (şəkil 26.5). Qeyd edək ki,  $C_6H_6$  benzol molekulu müstəvi



Şəkil 26.5. Bəzi müstəvi molekullar

dairəvi quruluşa malikdir; altı dənə karbon atomunun əmələ gətirdiyi belə dairəvi müstəvi quruluş adətən benzol həlqəsi adlandırılır.

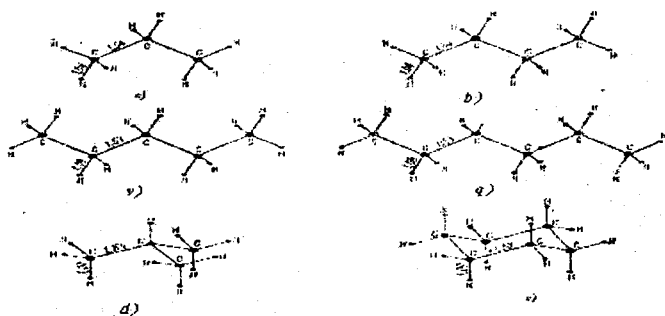
Daha mürəkkəb formalı molekullar müstəvi olmayan molekullardır ki, bu molekullarda atomların nüvələri fəza quruluşu əmələ gətirir. Atomlarının sayı gördəndən az olmayan əksər molekullar müstəvi olmayan tarazlıq konfigurasiyasına malikdirlər. Ən sadə dörd- və beş atomlu molekullarda (məsələn,  $NH_3$  və  $CH_4$ ) bir mərkəzi atom digər üç və ya dörd sayda eyni atomlarla rabitə əmələ gətirir ki, bunun da sayəsində həmin molekullar düzgün üçbucaqlı piramida və tetraedr formasında olur (şəkil 26.6).  $CH_4$  molekulunda dördvalentli karbon atomu aralarındakı bucaqlar eyni olan dörd



Şəkil 26.6. Piramida və tetraedr formalı molekullar:

a) – ammiak, b) – metan

dənə sadə rabitə əmələ gətirir ki, bu da külli miqdar doymuş üzvi birləşmələr üçün xarakterik bir cəhətdir. Buna misal kimi  $C_nH_{2n+2}$  tipli normal doymuş karbohidrogenlərin (normal parafinlərin) tarazlıq konformasiyasını göstərmək olar. Bu molekularda bir-biri ilə sadə rabitələrlə birləşmiş karbon atomları ziqzaqvari müstəvi zəncir əmələ gətirir, onlarla birləşən hidrogen atomları isə, uclardakı iki hidrogen atomu istisna edilməklə, bu zəncirin müstəvisindən kənarında yerləşir (şəkil 26.7, a, b, v, q); zəncirin uclarında yerləşən karbon atomlarından başqa digər C atomlarının hər biri iki dənə C atomu və iki dənə H atomu ilə, uclardakı C atomları isə bir dənə C atomu və üç dənə H atomu ilə rabitədə iştirak edir (şəkil 26.7, a, b, v, q).



Şəkil 26.7. Doymuş karbohidrogenlərin molekulları:

a) – propan, b) – butan, v) – pentan, q) – heksan,  
d) – izobutan, e) – tsikloheksan

Karbon atomlarının əmələ gətirdiyi bu cür budaqlanmamış zəncirlərlə yanaşı həm də budaqlanmış zəncirlər də mümkündür (məsələn,  $C_nH_{2n+2}$  tipli doymuş karbohidrogenlərin izomerləri, şəkil 26.7, d). Bundan başqa təkə «açıq» zəncirlər deyil, həm də qapalı zəncirlər, yəni həlqəvari quruluşlar da mümkündür (məsələn,  $C_6H_{12}$  tsikloheksan molekulu, şəkil 26.7, e). Tsikloheksan molekulunda da benzoldakı kimi altı karbon atomunun yaratdığı həlqə vardır, lakin fərq ondan ibarətdir ki, bu, müstəvi həlqə deyildir.



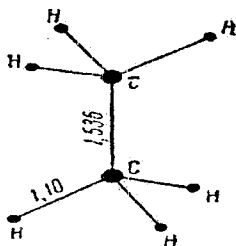
Üzvi birləşmələrin molekulları həm tərkibinin mürəkkəbliyinə, həm də forma və ölçülərinin müxtəlifliyinə görə xüsusilə seçilir. Xətti, müstəvi və qeyri-müstəvi molekullar haqqında yuxarıda bəhs edərkən bir sıra üzvi molekullar misal kimi göstərilmişdir. Üzvi molekulların forması bu molekullarda karbon atomları arasındakı rabitələrin sadə ( $C-C$ ), ikiqat ( $C=C$ ), üç qat ( $C\equiv C$ ) və ya aralıq tipli olmasından kəskin şəkildə asılıdır. Karbon atomları arasında aralıq tipli rabitələrə misal olaraq benzol molekulundakı rabitələri göstərmək olar ki, bunlar da bəzən 1,5 qat rabitələr adlandırılırlar. Üzvi molekullarda tarazlıq məsafələrinin və tarazlıq bucaqlarının qiymətləri karbon atomları arasındakı rabitələrin neçə qat olmasından asılıdır. Karbon atomları arasında  $R_{CC}$  tarazlıq məsafəsi bu atomlar arasındakı rabitənin sayı (neçə qat olması) artdıqca kiçilir. Belə ki, bir qat (sadə)  $C-C$  rabitəsi üçün bu məsafə  $1,54 \overset{0}{\text{Å}}$ , ikiqat  $C=C$  və üçqat  $C\equiv C$  rabitələri üçün isə, uyğun olaraq,  $1,34 \overset{0}{\text{Å}}$  və  $1,20 \overset{0}{\text{Å}}$ -dir; benzol tipli molekullarda isə  $R_{CC} \approx 1,40 \overset{0}{\text{Å}}$  olur. Həm karbon atomları, həm də digər atomlarla dörd dənə birqat rabitə əmələ gətirən karbon atomu üçün bu rabitələr mərkəzində bu karbon atomu yerləşən tetraedrin təpələrinə doğru dəqiq və ya təqribən yönəlmiş olur (bax: şəkil 26.6., b); tetraedrik bucaq  $109^{\circ}28'$ -dir. Tamamilə eyni olan belə rabitələr üçün, metanda olduğu kimi, bu bucaqlar dəqiq tetraedrik, müxtəlif rabitələr olan halda isə onlar tetraedrik bucaqlara yaxın qiymətlərə malik olur.  $C=C$  ikiqat rabitəsində iştirak edən karbon atomu eyni zamanda digər atomlarla iki dənə sadə (birqat) rabitə əmələ gətirə bilər və özü də bu halda üç rabitə bir-biri ilə təqribən  $120^{\circ}$  bucaq əmələ gətirməklə eyni bir müstəvi üzərində yerləşir və nəticədə müstəvi molekul yaranır. Buna misal kimi etilen molekulunu (şəkil 26.5, e) göstərmək olar. Üçqat  $C\equiv C$  rabitəsində iştirak edən karbon atomu eyni zamanda digər atomla bir dənə sadə (birqat) rabitə əmələ gətirə bilər və bu halda xətti molekul yarana bilər. Asetilen ( $C_2H_2$ ) və diasetilen ( $C_4H_2$ ) molekullarını (şəkil 26.4 d, j) buna misal göstərmək olar. Benzol

həlqəsində iki qonşu karbon atomu ilə 1,5 qat rabitələrlə birləşən hər bir karbon atomu digər atomla (benzolda hidrogen atomu, benzolun törəmələrində isə başqa atomlarla) birqat rabitə əmələ gətirir.

Bu rabitələrin üçü də bir-biri ilə  $120^\circ$  bucaq əmələ gətirməklə eyni müstəvidə yerləşir.

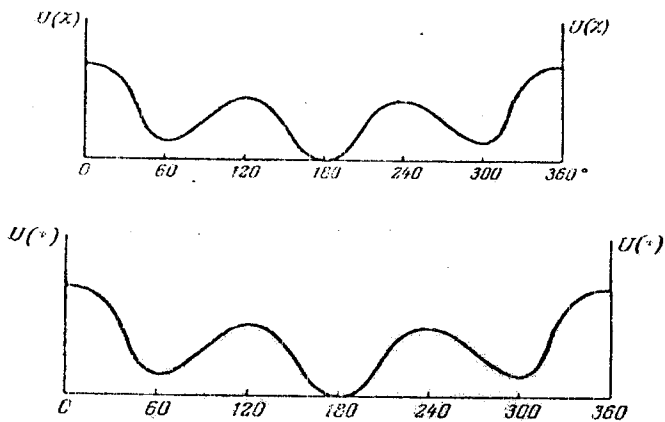
Birqat  $C-C$  rabitəsinin belə bir mühüm xüsusiyyəti vardır ki, molekulun bir-biri ilə bu rabitə vasitəsilə birləşən hissələri (məsələn,  $C_2H_6$  etan molekulunda  $CH_3$  qrupları (şəkil 26.8)) həmin rabitə xəttinin ətrafında nisbətən asanlıqla dönmə bilər. Bu halda molekulun elektron enerjisi molekulun bir hissəsinin digər hissəsinə nəzərən  $C-C$  rabitəsi ətrafında  $\varphi$  dönmə bucağının funksiyası olub, bu rabitə ətrafında daxili fırlanma üçün potensial enerji rolunu oynayır:

$$\varepsilon_{el}(\varphi) = U(\varphi) \quad (26.1)$$



Şəkil 26.8. Etan molekulunu

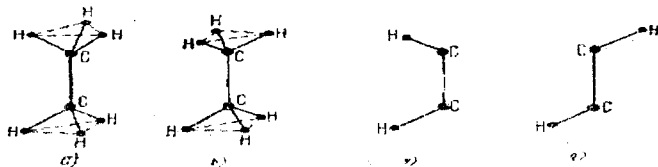
Daxili fırlanmanın limit halı sərbəst fırlanmadır ki, bu halda  $U(\varphi) = const$  olur. Sərbəst daxili fırlanmaya mane olan qüvvələr meydana çıxdıqda o, tormozlanmış (maniəli) daxili fırlanma olur. Belə fırlanma üçün  $U(\varphi)$  funksiyası  $\varphi$ -dən asılı olur və onun maksimumları və minimumları olur (şəkil 26.9). Mümkün olan hər bir minimuma müəyyən dönmə izomeri uyğun gəlir.



Şəkil 26 9. Daxili fırlanma üçün molekulun potensial enerjisi

Daxili fırlanma enerjisi potensial enerjinin minimumlarını bir-birindən ayıran potensial çəpərlərin hündürlüklərindən kiçik olduqda bu minimumlar ətrafında gah bu, gah da digər tərəfə dönmələr, yəni  $U(\phi_{\min})$  tarazlıq vəziyyəti ətrafında burulma rəqsləri baş verəcəkdir ( $\phi_{\min}$ -minimuma uyğun dönmə bucağıdır). Daxili fırlanma enerjisi yuxarıda qeyd olunan potensial çəpərlərin hündürlüyündən böyük olduqda fırlanma bir istiqamətdə, lakin dəyişən bucaq sürəti ilə baş verəcəkdir. Daxili fırlanma enerjisinin çox böyük qiymətlərində bu fırlanmanı sərbəst fırlanma hesab etmək olar.

Hər bir dönmə izomeri öz tarazlıq konfigurasiyası ilə karakterizə olunur. Onda bu tarazlıq konfigurasiyalarını təyin etmək məsələsi ortaya çıxır. Bir-biri ilə birqat  $C-C$  rabitəsi vasitəsilə birləşmiş tetraedrik qruplar üçün ümumi simmetriya mülahizələrinə əsasən belə göstəmək olar ki, ya *cis*-konfigurasiya (şəkil 26.10,a), ya da *trans*-konfigurasiya (şəkil 26.10,b) tarazlıq konfigurasiyası olmalıdır. Birinci halda tetraedrlər bir-birinin altında, ikinci



Şəkil 26.10. Tetraedrik qrupların qarşılıqlı vəziyyəti: a - sis konfigurasiya, b – trans konfigurasiya, v – sis-vəziyyət, q – trans vəziyyət

halda isə bir-birinə nəzərən  $60^\circ$  dönməklə yerləşmişlər. Bu halların hər birində karbon atomlarının əmələ gətirdiyi və eyni müstəvidə yerləşən iki dənə  $C-H$  rabitələri vardır: birinci halda bu  $C-H$  rabitələri  $C-C$  rabitə xəttindən eyni tərəfdə (sis-vəziyyət, şəkil 26.10, v), ikinci halda isə əks tərəflərdə (trans-vəziyyət, şəkil 26.10, q) yerləşmiş olurlar.

Etan molekulu və doymuş karbohidrogenlərin daha mürəkkəb molekulları, həm də onların bir çox törəmələri üçün trans-konfigurasiyalar mümkün olur. Bu, onunla əlaqədardır ki, karbon atomları ilə rabitədə olan atomlar bir-birini itələyərək mümkün qədər bir-birindən uzaqda yerləşməyə çalışırlar (26.10, v, q şəkillərini 26.10, a, v ilə müqayisə et). Doymuş karbohidrogenlər üçün müstəvi ziqzaqvari zəncirin yaranmasına da rabitələrin trans-vəziyyətdə yerləşməsi səbəb olur.

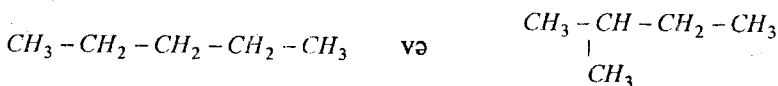
Molekulun tarazlıq konfigurasiyasını xarakterizə edən parametrlərin, yəni rabitələrin uzunluqlarının, valent bucaqlarının və daxili fırlanma bucaqlarının tarazlıq qiymətləri təcrübə yolu ilə rentgen şüalarının, elektronların və neytronların difraksiyasına əsaslanan metodlar və spektroskopik metodlar vasitəsilə tapıla bilər. 26.4-26.8 şəkillərində bəzi molekullar üçün rabitələrin uzunluğunun ( $A^0$  ilə) və valent bucaqlarının tarazlıq qiymətləri verilmişdir.

## § 27. Quruluş izomerliyi

Quruluş izomerliyi molekulda atomlar arasında rabitələrin müxtəlif ardıcılığa malik olması sayəsində meydana çıxır. Quruluş izomerliyinin bir neçə növü vardır.

Quruluş izomerliyinə aid bir misalla biz artıq 26-cı paragrafda rastlaşmışıq. Belə ki,  $C_2H_6O$  molekulunda atomların yerləşməsi ardıcılığına uyğun olaraq  $C_2H_5OH$ -etil spirti və  $(CH_3)_2O$ -dimetil efiri kimi iki dənə quruluşun mümkün olduğu göstərilmişdir.

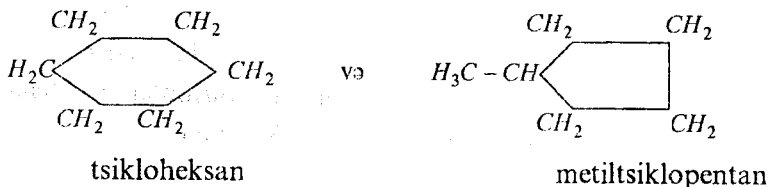
Əgər molekullar onların karkasını əmələ gətirən karbon atomlarının yerləşməsi ilə bir-birindən fərqləniyərsə bu, skelet izomerliyi adlanır. Belə izomerlərə misal kimi aşağıdakı molekulları göstərmək olar:



normal pentan

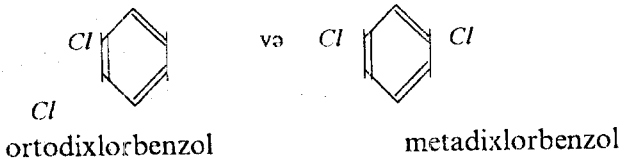
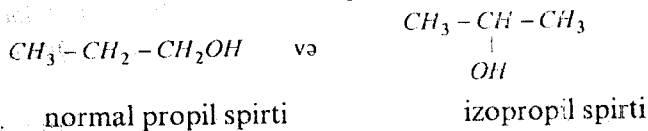
2- metil butan

Molekulda karbon atomlarının sayı artdıqca bu molekulun skelet izomerlərinin sayı da kəskin artır. Məsələn,  $C_6H_{14}$  molekulunu üçün bu say 6 olduğu halda,  $C_{20}H_{42}$  molekulunu üçün 366319-a bərabərdir. Müasir dövrdə isə tərkibi  $C_{100}H_{202}$  olan birləşmələrin mövcud olması məlumdur. Karbon skeletinin dəyişməsi ilə əlaqədar olan izomerliyə aid digər bir misal kimi tsikloheksan və metilsiklopentan molekullarını göstərmək olar:



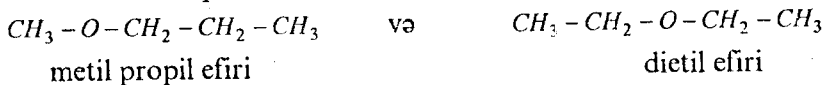
Eyni bir karbon skeletinə malik olub, yalnız funksional qrupların yerləşməsi ilə fərqlənən molekullar vəziyyət izomerləri adlanırlar (Maddənin kimya baxımından özünü necə aparmasını və bununla əlaqədar olaraq da bu və ya digər birləşmələr sinfinə mənsub

olmasını xeyli dərəcədə təyin edən atom qruplarına funksional qruplar deyilir:  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-CO_3H$  və s.). Vəziyyət izomerlərinə misal kimi aşağıdakıları göstərmək olar:

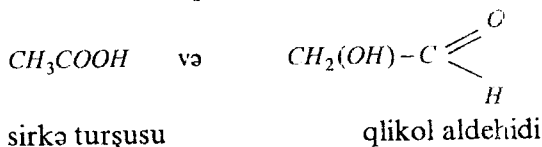


Qeyd etmək lazımdır ki, özünün yaratdığı kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə əsaslanaraq A.M. Butlerov üçlü butil spirtinin mövcud olduğunu qabaqcadan söyləmiş və normal butil spirtinin bu izomerini ilk dəfə sintez etmişdi. Sonra isə o, butanın yeganə izomeri olan izobutanı almışdı.

Molekullarda karbon atomu ilə deyil, başqa atomla birləşmiş, tərkibinə və quruluşuna görə fərqlənən radikalların mövcud olması sayəsində yaranan quruluş izomerliyi də vardır ki, bu da metamerlik adlanır. Məsələn, metilpropil efiri ilə dietil efiri eyni kimyəvi tərkibə malik olub, oksigen atomu ilə birləşən radikalların tərkibinə görə bir-birindən fərqlənən metamerlərdir:

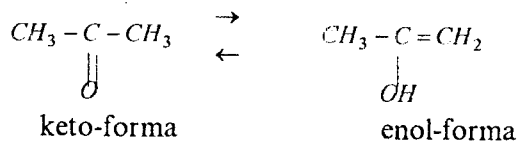


Funksional qrupların xarakteri ilə bir-birindən fərqlənən molekullar da quruluş izomerləri yaradırlar. Məsələn,

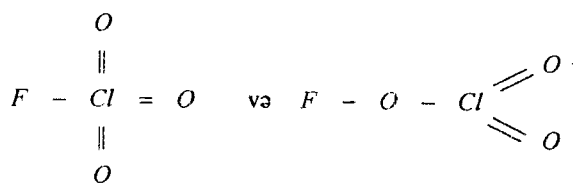
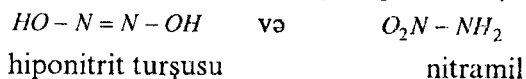


Quruluş izomerliyinin bir növü də dinamik izomerlik və ya tautomerlikdir. İki izomer formanın bir-birinə asanlıqla keçməsi və həm də bir-biri ilə tarazlıqda olması (yəni, maddədə hər bir izomerin

faizlə miqdarının sabit qalması) tautomerlik adlanır. Molekulda atomların dinamik qarşılıqlı münasibətləri haqqında təsəvvürlərdən məntiqi şəkildə meydana çıxan bu hadisəni kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin banisi olan A.M.Butlerov qabaqcadan görmüş və ilk dəfə izah etmişdir (1862). Tautomerliyə parlaq misal kimi keto-enol tarazlığını göstərmək olar:



Quruluş izomerliyi təkcə üzvi maddələrdə deyil, həm də qeyri-üzvi maddələrdə rast gəlinir. Qeyri-üzvi maddələrdə quruluş izomerliyinə iki misal aşağıda göstərilmişdir:



perxlorid-ftorit xloriloksiftrorid

Atom fizikasının inkişafında qazılan yeni nailiyyətlər quruluş izomerliyinin yeni bir növü olan izotop izomerliyinin kəşf edilməsinə səbəb olmuşdur. İzotop izomerliyinə misal kimi radioaktiv karbon atomu ilə nişanlanmış  $\overline{\text{C}}\text{H}_3\text{COOH}$  və  $\text{CH}_3\overline{\text{C}}\text{OOH}$  molekullarını göstərmək olar: birinci molekulda  $\text{CH}_3$  metil qrupundakı, ikinci molekulda isə  $\text{COOH}$  karboksil qrupundakı karbon atomu radioaktivdir.

Yalnız A.M.Butlerovun elmi işləri quruluş izomerliyinin bütün növlərini vahid nəzəriyyədə əhatə etməyə imkan verdi. O dövrə qədər isə izomerliyin tək-tək faktları elm sahəsində, Libexin təbircə desək, «sığınacaqsız dolaşırdı».

İzomerlik hadisəsində kəmiyyət dəyişmələrinin keyfiyyət dəyişmələrinə keçməsinin formalarından biri təzahür edir:

molekulda atomların sayı müəyyən həddə çatdıqda onların qruplaşmalarının dəyişdirilməsi (variasiya edilməsi) imkanı yaranır.

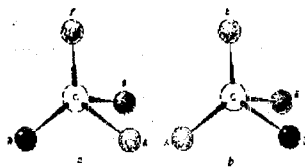
### § 28. Fəza izomerliyi

Molekulların fəza quruluşuna malik olması haqqında ilk fərziyyə 1874-cü ildə Vant-Hoff və Le Bel tərəfindən irəli sürülmüş (§26) və sonralar stereokimya elm sahəsi yaranıb inkişaf etmişdir.

Kimyəvi tərkibi eyni olan, lakin atomlarının fəzada yerləşməsi ilə fərqlənən molekulların mövcud olması fəza izomerliyi adlanır. Qeyd etmək lazımdır ki, bir-birindən struktur formulu ilə fərqlənən quruluş izomerləri, tautomerlər də daxil olmaqla, həmişə tarazlıq fəza konfigurasiyası ilə də bir-birindən fərqlənirlər.

Vant-Hoff və Le Bel molekulların fəza quruluşuna malik olması haqqında öz fərziyyələrinə əsaslanaraq izomerliyin xüsusi forması olan güzgü izomerliyinin mövcud ola bilməsi nəticəsinə gəlmişdilər.

Güzgü izomerliyini başa düşmək üçün belə bir misala baxaq. Fərz edək ki, karbon atomu  $A, B, D$  və  $F$  ilə işarə olunan dörd müxtəlif atomla və ya qrupla birləşmişdir (şəkil 28.1). Belə karbon atomu asimmetrik atom adlanır.



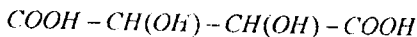
Şəkil 28.1. Güzgü izomerlərinin quruluşu

28.1 şəklindən görünür ki, bu halda quruluşun  $a$  və  $b$  kimi iki variantı mümkündür və özü də  $a$  quruluşu  $b$  quruluşunun müstəvi güzgüdə xəyalıdır. Hər iki quruluşda atomlar arasındakı məsafələr və valent bucaqları tamamilə eyni olduğundan A.M.Butlerovun



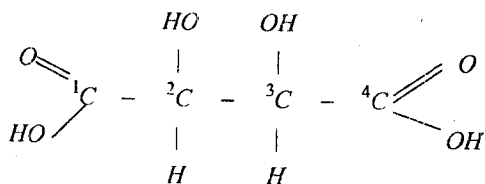
kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə görə belə izomerlərin kimyəvi xassələri eyni olmalıdır.

Müəyyən maddələrin bir-birindən fərqlənməyən kimyəvi xassələrə malik bir neçə formada olması faktları Vant Hoff və Le Belin işləri meydana çıxmamışdan çox əvvəl də mövcud olmuşdu. Bu hadisə hələ 1848-ci ildə Paster (Fransa) tərəfindən kəşf olunmuşdu. O, çaxır turşusunun



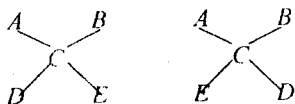
tədqiqi zamanı müşahidə etmişdi ki, bu birləşmə kimyəvi xassələri eyni olan, lakin kristallarının asimmetriyası ilə fərqlənən iki formada mövcuddur və özü də bir formanın kristal digər formanın müstəvi güzgüdə xəyalıdır. Belə kristallar enantiomorf kristallar, onlardan təşkil olunmuş maddələr isə optik antipod maddələr adlanır.

Vant-Hoff və Le Bel optik antipod maddələrin mövcudluğunu onunla izah edirdilər ki, belə maddələrin molekulları asimmetrik karbon atomlarına malikdirlər və ona görə də bu molekulların quruluşları 28.1 şəklinə göstərilmiş variantlara uyğun gələn izomerləri ola bilər. Doğrudan da,



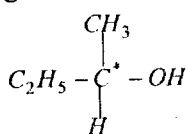
çaxır turşusunda 2 rəqəmi ilə işarə olunan karbon atomu  $-H, -OH, -COOH$  və  $-CO(OH)-COOH$  kimi dörd müxtəlif radikalla rəbitədə olduğundan asimmetrik atomdur. Məhz buna görə də çaxır turşusunun iki optik izomeri olmalıdır. Göründüyü kimi, 3 rəqəmi ilə işarə olunan karbon atomu da asimmetrikdir. Lakin 2 və 3 karbon atomlarının əhatəsi eyni olduğundan 3 atomunun asimmetrik olması ilə əlaqədar olaraq yaranan izomerlər elə 2 atomunun asimmetriklindən yaranan izomerlərlə eyni olur.

Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, əgər karbon atomunun rəbitə xətlərinin dördü də eyni bir müstəvidə yerləşsəydi güzgü izomerliyi mövcud olmazdı. Doğrudan da bu halda

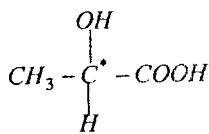


quruluşlarında atomlar (məsələn,  $D$  və  $A$  atomları) arasındakı məsafələr müxtəlif olardı və bu izomerlər kimyəvi xassələrinə görə bir-birindən fəqlənərdi ki, bu da artıq optik izomerlik olmayıb, izomerliyin başqa növü olardı.

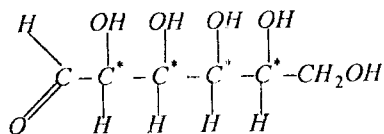
Optik izomerlik tərkibində asimmetrik karbon atomu olan bütün birləşmələrə xas olan bir xüsusiyyətdir. Asimmetrik karbon atomu \* ilə işarə olunmuş belə birləşmələrə bir neçə misal aşağıda göstərilmişdir:



izobutil spirti



üd turşusu



heksoza

Molekulda hər bir növbəti asimmetrik karbon atomunun meydana gəlməsi sayəsində güzgü izomerlərinin sayı 2 dəfə artır və  $n$  sayda asimmetrik karbon atomu daxil olan molekul üçün güzgü izomerlərinin sayı  $2^n$  olur. Məsələn, yuxarıda göstərilən heksoza üçün bu say 16-dır. Heksozanın 16 güzgü izomerindən 4-ü təbiətdə rast gəlinir, qalanları isə süni yolla alınmışdır.

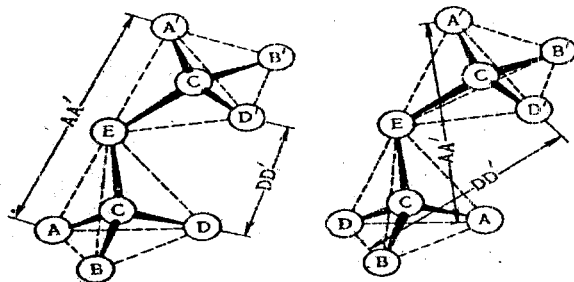
Yuxarıda göstəriləni kimi, optik antipod maddələrin kimyəvi xassələri tamamilə eynidir. Bu izomerlər bir-birindən kristallarının simmetriyası (əslində asimmetriyası) və işığın polarizəlmə müstəvisinin fırlanma istiqaməti ilə fərqlənirlər.

Əgər kristal, maye, qaz halında və ya məhlul halında olan optik izomerlərin birindən polarizəlməmiş işıq buraxılsa, polarizəlmə müstəvisi müəyyən bucaq qədər dönür və özü də bu bucağın qiyməti işıq şüasının yolunda yerləşən molekulların sayından asılıdır. İşığın polarizəlmə müstəvisini fırladan maddələri optik fəal maddələr adlandırırlar. Polarizəlməmiş işığı digər izomerdən buraxdıqda isə polarizəlmə müstəvisi həmin bucaq qədər, lakin əks tərəfə dönür. Bu izomerlərdən birini sağ fırladıcı (+), digərini isə sol fırladıcı (-)



məsafəsi, müxtəlif izomerlər üçün eyni ola bilməz. Bu cür birləşmələr alaraq onları bir-birindən ayırmaq, sonra isə onlardan optik izomerləri yenidən ayırmaq olar.

Maraqlıdır ki, bütün canlı orqanizmlərin zülalləri aminturşularının yalnız *L*-izomerlərindən ibarətdir. Bu hadisənin səbəbləri hələlik aydınlaşdırılmamışdır. Orqanizmlərdə optik fəal maddələrin yalnız müəyyən

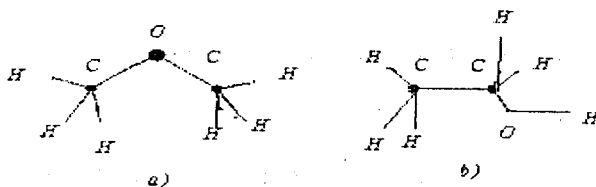


Şəkil 28.3. Optik izomerlərin digər optik fəal maddə ilə birləşməsindən alınan məhsulların quruluşu

formaları istifadə olunduğundan, onların digər formaları canlı varlıqlar üçün faydasız olurlar. Mikroorqanizmlər tərəfindən qarışıqda optik izomerlərdən birinə toxunulmayaraq digərinin parçalanması faktı məhz bununla izah olunur.

Fəza izomerliyinin optik (güzgü) izomerlikdən başqa həndəsi izomerlik adlanan digər növü də vardır. Həndəsi izomerliyə misal kimi quruluş izomerləri olan dimetil efiri ( $CH_3$ )<sub>2</sub>O və etil spirti  $C_2H_5OH$  (§27) molekullarını göstərmək olar (şəkil 28.4). Bu molekulların kimyəvi tərkibi eyni olsa da, həndəsi quruluşları bir-birindən fərqlidir.

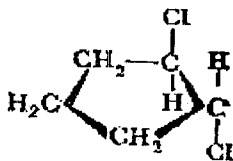
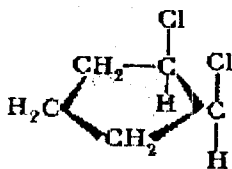
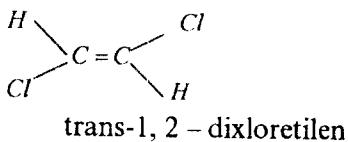
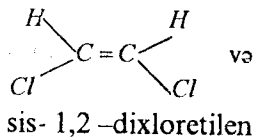
Həndəsi izomerlik atomların müxtəlif cür yerləşməsi ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır və etilen sırası birləşmələri və tsiklik üzvi birləşmələr üçün xarakterikdir. Etilen sırası karbohidrogenlərində karbon atomunun yanında olan



Şəkil 28.4.  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (a) və  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (b)

molekullarının tarazlıq fəza konfigurasiyası

əvəzedicilərin ikiqat rabitəyə və tsiklik birləşmələrdə isə tsiklin müstəvisinə nəzərən müxtəlif cür yerləşməsi həndəsi izomerliyin yaranmasına səbəb olur. Birinci halda bir-biri ilə ikiqat rabitə vasitəsilə birləşmiş karbon atomlarının hər birinin yanında eyni olmayan bir dənə əvəzedicinin olması sayəsində izomerlik yaranır. Eyni əvəzedicilər ikiqat rabitədən fikrən keçirilmiş müstəvidən eyni tərəfdə (rabitə xəttinin bir tərəfində) yerləşən maddə *sis*-izomer, əks tərəflərdə (rabitə xəttindən əks tərəflərdə) yerləşən maddə isə *trans*-izomer adlanır (§26). Tsiklik birləşmələr üçün isə eyni əvəzedicilər tsiklin /müstəvisindən eyni tərəfdə yerləşdikdə *sis*-, əks tərəflərdə yerləşdikdə isə *trans*- izomer alınır. Beləliklə, *sis*-formada eyni əvəzedicilər bir-birinə yaxın, *trans*- formada isə bir-birindən uzaqda yerləşirlər. *Sis*- və *trans*- izomerlərə aşağıdakı molekulları misal göstərmək olar:



*sis*-1, 2- dixlortsiklopentan      *trans*-1, 2 - dixlortsiklopentan

Qeyd etmək lazımdır ki, karbon atomları arasında yalnız birqat rabitələr olan qeyri-tsiklik birləşmələrdə, birqat rabitənin ətrafında fırlanma imkanı olduğundan (məsələn, etanda  $CH_3$  qrupları, §26), sis-trans-izomerlik yoxdur.

Optik izomerlərdən fərqli olaraq, həndəsi izomerlər fiziki və kimyəvi xassələrinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Məsələn, sis- və trans- dixloretilen izomerlərin ərimə temperaturları arasındakı fərq  $30^{\circ}S$ -dən çoxdur.

Beləliklə, aydın olur ki, bir sıra hallarda molekulların quruluş xüsusiyyətlərini bilmək üçün atomlar arasındakı rabitələrin ardıcılığı haqqında informasiya kifayət etmir, atomların həm də fəzada necə yerləşdiyini, yəni molekulun fəza konfigurasiyasını bilmək tələb olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, həm fəza, həm də quruluş izomerliyi qeyri üzvi birləşmələr, xüsusi halda kompleks birləşmələr üçün də xarakterikdir (§29).

### § 29. Kompleks birləşmələrin izomerliyi

İzomerlik kompleks birləşmələr (§24) üçün də xarakterik olub, mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, kompleks birləşmələrin məhz izomerliyinin öyrənilməsi onların fəza quruluşunu ilk dəfə müyyən etməyə imkan vermişdir.

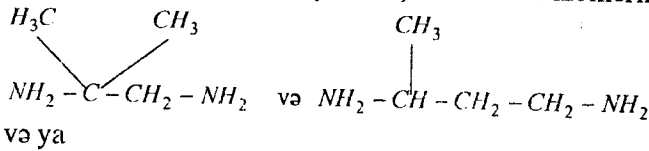
Kompleks birləşmələrin izomerliyinin əsas növlərini qısa şəkildə nəzərdən keçirək.

Kompleks birləşmədə ionların xarici və daxili sferalar arasında müxtəlif cür paylanması ionlaşma izomerliyinin yaranmasına səbəb olur. Məsələn,  $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$  və  $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ ;  $[Co(en)_2(NO_2)Cl]Cl$  və  $[Co(en)_2Cl_2]NO_2$ . Burada  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  etilendiamin molekulu sadəlik naminə «en» kimi işarə edilmişdir.

Həm kationu, həm də anionu kompleks birləşmələr olan kompleks molekullar üçün koordinasiya izomerliyi xarakterikdir. Koordinasiya izomerliyi liqandların kompleksmələğətirənlər

arasında müxtəlif cür paylanması sayəsində yaranır. Bu izomerlərə misal kimi  $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$  və  $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ ;  $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$  və  $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$  kompleks birləşmələrini göstərmək olar.

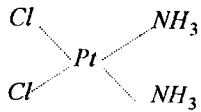
Liqand olan molekulların və ya ionların özləri bir neçə izomer formasında mövcud ola bildiyi hallarda kompleks birləşmə üçün liqandların izomerliyi meydana çıxır. Bu cür izomerlik, məsələn,



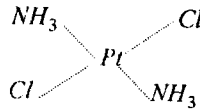
$NH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$  və  $CH_3 - NH - CH_2 - CH_2 - NH - CH_3$  kimi birləşmələr diqand olduqda müşahidə edilir.

Üzvi birləşmələrin molekullarında olduğu kimi, kompleks birləşmələrdə də izomerliyin hissəciklərin fəzada müxtəlif cür yerləşməsi ilə əlaqədar olan *sis-trans*-izomerlik və güzgü izomerliyi kimi formalarına rast gəlmək olur.

Koordinasiya ədədi 4 olan kompleks birləşmələrdə liqandların dördü də eyni bir müstəvidə yerləşdikdə *sis-trans*-izomerliyi mümkün olur. Məsələn,



*sis*-izomer

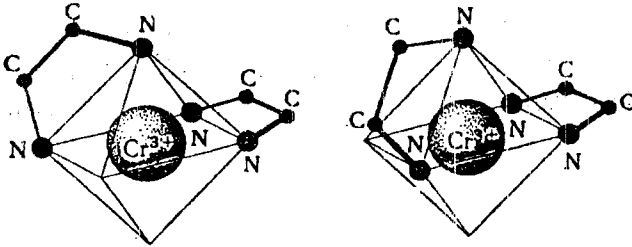


*trans*-izomer

Liqandlar tetraedrik yerləşdikdə isə *sis-trans*-izomerlik qeyri-mümkündür.

Güzgü izomerlərinə xrom (III) elementinin iki dəfə etilendiamin  $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$  molekulu daxil olan kompleksinin izomerlərini misal göstərmək olar. Bu kompleks birləşmədə  $Cr^{+3}$  üçün koordinasiya ədədi 6-dır və liqandlar mərkəzində  $Cr^{+3}$  ionu olan iktoedrin təpələrində yerləşirlər. Əyilmiş formaya malik olan etilendiamin molekulu  $Cr^{+3}$  ionuna iki dəfə  $NH_2$  qrupu vasitəsilə birləşir (məlumdur ki, bu molekul iki koordinasiya yeri tutur, §24). Oktaedrik kompleksdə iki dəfə etilendiamin

molekulu olduqda bu kompleks birləşmənin iki quruluş variantı mümkündür (şəkil 29.1). Bu quruluş formalarının biri digərinin güzgü xəyalıdır.



Şəkil. 29.1. Xromun etilendiamin molekulları daxil olan kompleks birləşmələrinin güzgü izomerlərinin sxematik quruluşu (etilendiamin molekullarında hidrogen atomları göstərilməmişdir)

Üzvi birləşmələrdə olduğu kimi, kompleks birləşmələrin də güzgü izomerləri tamamilə eyni kimyəvi və fiziki xassələrə malikdirlər. Onlar bir-birindən yalnız kristalların asimmetriyası ilə fərqlənirlər və işığın polarizəlmə müstəvisini əks istiqamətlərdə fırladırlar.

Kompleks birləşmələrin güzgü izomerliyinin mövcudluğunu koordinasiya nəzəriyyəsinə əsaslanaraq Verner qabaqcadan söyləmiş və sonra o, belə maddələri sintez etmişdir.

### § 30. Konformasiya analizi haqqında

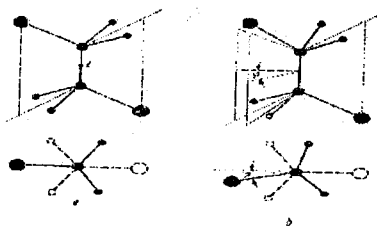
İzomerlik haqqında danışdıqda çox zaman molekulun konformasiyası, konformer və konformasiya analizi kimi anlayışlar da rast gəlinir.

Molekulun həndəsi quruluşunun onun tarazlıq konfigurasiyasından hər hansı bir meyli (deformasiyası) klassik fizika baxımından bu molekulun potensial enerjisinin artması, yəni deformasiya potensial enerjisinin yaranması ilə müşayiət



olunmalıdır. Bu, ümumiyyətlə desək, molekulda atomların bir qrupunun digər qruplara nəzərən onların tarazlıq vəziyyətinə nisbətən dönmələrinə də aiddir. Kvant mexanikası baxımından da molekulun həndəsi konfigurasiyasının onun tarazlıq konfigurasiyasına nisbətən hər hansı dəyişməsi molekulun elektron enerjisinin onun nüvələrin tarazlıq konfigurasiyasına uyğun olan qiymətinə nisbətən artmasına gətirir və bu, atomlar qrupunun dönmə bucaqlarının qiymətlərinin tarazlıq qiymətlərinə nisbətən dəyişməsi zamanı da baş verir.

Etan ( $C_2H_6$ ) və 1,2-dixloretan ( $C_2H_4Cl_2$ ) sadə molekulları misalında atomların bir qrupunun digər qrupa nəzərən birqat  $C-C$  rabitəsi ətrafında dönməsi (daxili fırlanması, §26) zamanı molekulun həndəsi konfigurasiyasının və potensial enerjisinin necə dəyişdiyini bir misal kimi nəzərdən keçirmək daha əlverişlidir. Etan molekulu üçün bu məsələyə §26-da baxıldığından burada 1,2-dixloretan molekulu üçün daxili fırlanmanı nəzərdən keçirəcəyik.  $CH_2Cl-CH_2Cl$  molekulu üçün başlanğıc konfigurasiya kimi belə bir quruluş götürək:  $CH_2Cl$  qruplarından birində olan  $Cl$  atomu digər  $CH_2Cl$  qrupundakı  $HCH$  valent bucağının tən böləninə üzərinə proyeksiyalanmış olsun (şəkil 30.1, a)



Şəkil 30.1. 1,2-dixloretan molekulu üçün trans-konfigurasiya (a) və bu molekulu üçün  $\varphi$  daxili fırlanma bucağı (b)

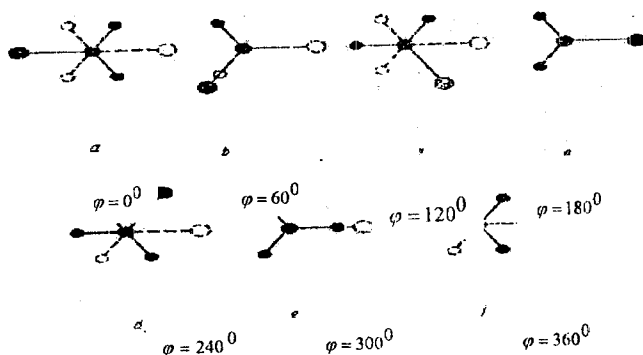
Bu konfigurasiyada  $Cl-C-C-Cl$  nüvələrinin dördü də eyni bir müstəvi üzərində yerləşdiyindən və  $C-Cl$  xətləri bir-birinə əks istiqamətdə yönəldiyindən o, trans-konfigurasiya adlanır.  $C_2H_4Cl_2$

molekulunun trans-konformasiyası  $C-C$  rabitə xəttinin ortasında yerləşən  $i$  simmetriya mərkəzinə malikdir, yəni bu nöqtəyə nəzərən əks olunma nəticəsində molekulun həndəsi quruluşu dəyişmir.

1,2-dixloretan molekulunda yuxarıdakı  $CH_2Cl$  qrupunun aşağıdakı qrupa nəzərən dönməsi aşağı  $CH_2Cl$  qrupunun  $HCH$  valent bucağının tən bölünəndən və  $C-C$  xəttindən keçən müstəvi ilə yuxarı  $CH_2Cl$  qrupunun  $Cl$  atomundan və  $C-C$  xəttindən keçən müstəvi arasında qalan  $\varphi$  bucağı ilə xarakterizə olunur (şəkil 30.1, b).

Əgər yuxarıdakı  $CH_2Cl$  qrupunun hər bir atomu aşağıdakı qrupun hər bir atomuna proyeksiyalanırsa, belə quruluş pərdələnmiş (qarşısı kəsilmiş, «kölgələnmiş»), yuxarıdakı  $CH_2Cl$  qrupunun hər bir atomu aşağıdakı qrupun valent bucaqlarının tən bölünələrinə proyeksiyalanmış quruluş isə şahmat («döndərilmiş») konfigurasiya adlanır.

Dönmə bucağının  $\varphi = 0, 60, 120, 180, 240, 360^\circ$  qiymətlərinə növbə ilə şahmat və pərdələnmiş konfigurasiyalar uyğun gələcəkdir (şəkil 30.2). 30.2 şəklindən görünür ki,  $360^\circ$  bucaq qədər dönmə prosesində üç dəfə şahmat



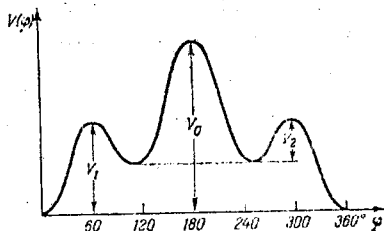
Şəkil 30.2. 1,2 - dixloretan molekulunda nüvələrin şahmat və pərdələnmiş konfigurasiyaları

(a, v, d) və üç dəfə pərdələnmiş (b, q, e) konfigurasiyaları alınır. Üç şahmat konfigurasiyasından yalnız ikisi (v və d) nüvələrin

yerləşməsinə görə bir-birinə ekvivalentdirlər və güzgü izomerləridirlər (§28). Güzgü izomerləri kimi onlar enerji baxımından bir-birinə ekvivalent olmalıdırlar və onların potensial enerjiləri eyni olmalıdır. Bu quruluşlar qoş-konformasiyalar (və ya döndərilmiş konformasiyalar) adlandırılırlar. Beləliklə, 1,2-dixlormetan molekulunun üç şahmat konfiqurasiyasından biri trans-konfiqurasiya olub, digər ikisinə ekvivalent deyildir və digər ikisi (iki qoş-konformasiya) isə bir-birinə ekvivalent olub, bir-birinin güzgü izomeridir.

Üç pərdələnmiş konfiqurasiyadan (şəkil 30.2, v, q, e) isə ikisi (v, e) bir-birinə ekvivalent olub, bir-birinin güzgü izomeridir və eyni potensial enerjiyə malikdirlər. Üçüncü pərdələnmiş konfiqurasiya (q) isə digər ikisinə ekvivalent deyildir və bu konfiqurasiyada yuxarıdakı  $CH_2Cl$  qrupunun xlor atomu aşağıdakı qrupun xlor atomuna, yuxarıdakı qrupun hidrogen atomları isə aşağıdakı qrupun hidrogen atomlarına proyeksiyalanmış olur. Bu quruluş sis-konfiqurasiya adlanır.

1,2-dixloretran molekulunun həndəsi quruluşunun elektronorqafiya üsulu ilə təcrübi tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, qaz fazasında bu molekullar praktik olaraq yalnız şahmat konfiqurasiyasında mövcud olurlar və özü də onların əksər hissəsi trans-konformasiyaya malikdir. Pərdələnmiş konfiqurasiyalar praktik olaraq rast gəlinmir, yəni mövcud deyildirlər. Buradan belə nəticə çıxarmaq olar ki, baxılan molekulun potensial enerjisi trans-konfiqurasiya ( $\varphi = 0^0$ ) üçün ən dərin minimuma, qoş-konfiqurasiyalar ( $\varphi = 120^0, 240^0$ ) üçün isə daha az dərin iki minimuma malikdir. Pərdələnmiş konfiqurasiyalara isə  $V(\varphi)$  potensial enerji funksiyasının maksimumları uyğun gəlir və özü də sis-konfiqurasiya üçün maksimum ən hündür olmalıdır. Deməli, 1,2-dixloretran molekulu üçün  $V(\varphi)$  asılılığının qrafikini keyfiyyətə 30.3 şəklindəki kimi göstərmək olar.



Şəkil 30.3. 1,2-dixloreтан molekulu üçün daxili fırlanmanın potensial enerjisi

Yuxarıda baxılan etan (§26) və 1,2-dixloreтан molekulları misallarına əsasən aşağıdakı iki mühüm nəticəni çıxarmaq olar.

Birinci nəticə ondan ibarətdir ki, molekullarda atom qruplarının fırlanması sərbəst deyil tormozlanmış olur, yəni bu fırlanma potensial enerjinin dəyişməsi ilə əlaqədardır.

İkinci nəticə isə ondan ibarətdir ki, müəyyən quruluşa malik olan molekullar, məsələn, 1,2-dixloreтан molekulu və ona bənzər  $YX_2Z - ZX_2Y$  kimi molekullar üçün bir-birindən bir atomlar qrupunun digərinə nisbətən  $\varphi$  dönmə bucağının tarazlıq qiyməti və deməli, fiziki-kimyəvi xassələri ilə fərqlənən həndəsi izomerləri mövcud ola bilər. Bir-birindən tarazlıq konfigurasiyası üçün bir atomlar qrupunun digər atomlar qrupuna nisbətən dönməsi ilə fərqlənən izomerlər fırlanma izomerləri və ya dönmə izomerləri (konformerlər) adlanırlar, buna uyğun hadisə isə fırlanma izomerliyi və ya dönmə izomerliyi adlanır (§28). Məsələn, qaz halında olan 1,2-dixloreтанда əsasən tarazlıq trans-konfigurasiyasına malik olan molekullar (trans-izomerlər) vardır və tarazlıq qoş-konfigurasiyasına malik olan molekullar (qoş-izomerlər) cüzi miqdardadır. Etan molekulu və ona bənzər molekullar üçün fırlanma izomerləri və ya dönmə izomerləri mövcud olmur; çünki enerji baxımından dayanıqlı (şahmat) olan və potensial enerjinin minimumlarına uyğun gələn bütün konfigurasiyalar belə molekullar üçün bir-birinə tam identikdirlər.

Molekulda daxili birölçülü fırlanmanın  $V(\varphi)$  potensial enerji funksiyasını Furiye sırası şəklində yazmaq olar:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos n\omega\varphi + \sum_{n=1}^{\infty} V'_n \sin n\omega\varphi. \quad (30.1)$$

Burada  $n$ -tam ədədlər,  $V_n$  və  $V'_n$  -ayrılışın əmsalları,  $\varphi$ -dönmə bucağı,  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ ,  $T$ -dönmə periodudur.

Etan molekulu  $C_{3v}$  nöqtəvi simmetriya qrupuna mənsub olduğundan onun üçün dönmə periodu  $T = 2\pi/3$  olar. Bundan başqa  $V(\varphi)$  cüt funksiyadır, yəni  $V(\varphi) = V(-\varphi)$ . Doğrudan da, saat əqrəbi istiqamətində və saat əqrəbinin əksi istiqamətində müəyyən bucaq qədər dönmə potensial enerjisinin eyni bir dəyişməsinə səbəb olur. Bu isə o deməkdir ki, (30.1) ifadəsində bütün sinusoid harmonikaları aradan çıxmalı və yalnız kosinosoid harmonikaları qalmalıdır. Beləliklə, etan molekulu üçün (30.1) ifadəsi aşağıdakı şəkəldə düşür:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos 3n\varphi. \quad (30.2)$$

çoxlu sayda təcrübi faktlar göstərmişdir ki, (30.2) ifadəsindəki sıranın yalnız birinci həddi ilə kifayətlənmək olar, çünki qalan bütün hədlərin cəmi sıfıra yaxındır:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} + V_1 \cos 3\varphi \quad (30.3)$$

Burada  $V_1$  əmsalı  $V_{\min} = 0$  və  $V_{\max} = V_0$  (potensial çəpərin hündürlüyü) şərtlərindən tapılır:

$$0 = \frac{V_0}{2} - V_1 \Rightarrow V_1 = \frac{V_0}{2} \quad (30.4)$$

$$V_0 = \frac{V_0}{2} + V_1$$

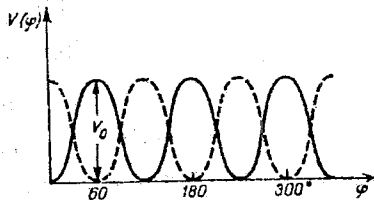
Beləliklə,

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} (1 + \cos 3\varphi) \quad (30.5)$$

olur. Yuxarıdakı ifadələrdə  $V_0$  -  $V(\varphi)$  funksiyasının etanın pərdələnmiş konfigurasiyalarına uyğun maksimumudur. Əgər  $\varphi$

bucağı şahmat konfigurasiyasına uyğun başlanğıc vəziyyətdən hesablanırsa (30.5) ifadəsində mənfi işarəsi yazılmalıdır.

Etan molekulu üçün  $V(\varphi)$  funksiyanın qrafiki 30.4 şəkildə verilmişdir. Burada bütöv xətt şahmat, qırıq xətt isə pərdələnmiş konfigurasiyalara aiddir.



Şəkil 30.4. Etan molekulu üçün daxili fırlanmanın potensial enerjisi

Etan üçün daxili fırlanma çəpərinin hündürlüyü  $V_0$  uzun müddət kifayət qədər dəqiqliklə məlum olmamışdır. Məsələn, termodinamik hesablamalar yolu ilə  $V_0$  üçün  $(2875 \pm 125) \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$ , ən yaxşı spektroskopik tədqiqatlar vasitəsilə isə  $(3030 \pm 300) \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$  qiymətləri tapılmışdır (BS sisteminə keçmək üçün  $1 \text{kal} = 4,1868 \text{C}$  olduğu nəzərə alınmalıdır). Lakin İQ-spektroskopiya vasitəsilə etanın daxili fırlanma çəpəri üçün alınmış qiymət daha dəqiq hesab olunur:  $(V_0 = 2875 \pm 125) \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$ ; həm də müəyyən edilmişdir ki, (30.2) sırasında yüksək tərtibli harmonikalar praktik olaraq heç bir rol oynamır. Belə ki, məsələn,  $\cos 6\varphi$ -nin əmsalı  $V_2$  nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir.

1,2-dixloretan molekulu üçün güzgü simmetriyası mövcud olduğundan onun potensial enerji funksiyası cüt funksiya olmalıdır, yəni  $V(\varphi) = V(-\varphi) = V(2\pi - \varphi)$  şərti ödənilməlidir və deməli, bu funksiya

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos n\varphi \quad (30.6)$$

kimi yazıla bilər. (30.6) ifadəsini müəyyən additiv sabit dəqiqliyi ilə

$$V(\varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} V_n (1 + \cos n\varphi) \quad (30.7)$$

kimi də yazırlar.

Məsələn, 1,2-dixloretan molekulu üçün yuxarıdakı mülahizələrə və 30.3 şəklinə uyğun olan təqribi ifadənin

$$V = \frac{1}{6} [(V_0 + 2V_1 + 2V_2) - 2(V_0 - V_1 + V_2) \cos \varphi -$$

$$- 2(-V_0 + V_1 + V_2) \cos 2\varphi - (V_0 + 2V_1 - 2V_2) \cos 3\varphi]$$

(30.8)

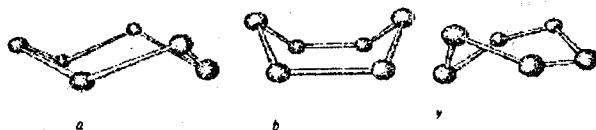
kimi olduğu müəyyən edilmişdir.

(30.5) və (30.8) ifadələrindən görünür ki, etan molekulu və ona bənzər molekullar üçün  $V(\varphi)$  funksiyasını tam təyin etmək üçün yalnız bir dənə  $V_0$  kəmiyyətini, yəni sərbəst fırlanmaya mane olan «potensial çəpərin» hündürlüyünü bilmək lazım olduğu halda, 1,2-dixloretan molekulu və ona bənzər  $YX_2Z - ZX_2Y$  kimi molekullar üçün  $V(\varphi)$  funksiyasını təyin etmək məqsədilə  $V_0, V_1$  və  $V_2$  kimi üç kəmiyyəti bilmək tələb olunur. Burada  $V_0$  və  $V_1$  -potensial çəpərlərin hündürlükləri,  $V_2$  isə molekulun trans- və qoş- konfiqurasiyalarının enerjiləri fərqi. 1,2-dixloretan molekulunun etan molekulundan mühüm fərqi ondan ibarətdir ki,  $C_2H_4Cl_2$  molekulunun potensial enerjisi bir-birindən qiymətə fərqlənən iki cür minimumlara malikdir, yəni onun trans- və qoş- stabil konformerləri vardır və özü də bu konformerlərin enerjiləri fərqi təqribən  $1 \text{ kkal/mol}$ -dur.

Ümumiyyətlə, molekullar üçün daxili fırlanmanın  $V(\varphi)$  potensial enerji funksiyasının ifadəsinə daxil olan  $V_0, V_1$  və  $V_2$  kəmiyyətlərini müxtəlif təcrübi metodlar vasitəsilə və ya  $V(\varphi)$  funksiyasını kvantmexaniki üsullarla hesablayaraq tapırlar. Müəyyən edilmişdir ki, daxili fırlanmanın potensial çəpərlərinin hündürlükləri müxtəlif molekullar üçün müxtəlif qiymətlərə malik olub,  $0 - 50 \text{ kkal/mol}$  intervalında qiymətlər alır. Müxtəlif molekulların 1,2 - dixloretan molekulunun trans- və qoş izomerlərinə oxşar olan fırlanma izomerlərinin (konformerlərin) enenjləri fərqi isə  $0 - 10 \text{ kkal/mol}$  intervalında olur.

Belə bir sual meydana çıxır ki, molekularda daxili fırlanmanın tormozlanması niyə baş verir? Bu sualın ən sadə cavabı ondan ibarətdir ki,  $C-C$  rabitə xəttinə nəzərən müxtəlif tərəflərdə yerləşən atomlar (məsələn, hidrogen atomları və xlor atomları) bir-birini itələyirlər. Atomlar bir-birinə ən yaxın olduqda (pərdələnmiş konformasiya) itələmə enerjisi maksimum, atomlar bir-birindən ən uzaq olduqda (məsələn, 1,2-dixloremanın trans-konformasiya) isə itələmə enerjisi minimum olur. Bu cür izahat ən ümumi şəkildə doğru olsa da, yuxarıdakı sualın heç də dolğun cavabı deyildir. Daxili fırlanmalar üçün tormozlayıcı potensialların yaranması səbəbləri molekulun quruluşunun yalnız müasir kvantmexaniki hesablama metodlarından istifadə etməklə ətraflı şəkildə izah oluna bilər.

Molekulun konformasiyası anlayışının yaranması XIX əsrin axırlarına təsadüf edir. O vaxta qədər belə hesab edirdilər ki, tsiklik molekular müstəvi quruluşa malikdir. Həm də məlum idi ki, tsikloheksan ən stabil tsiklidir. Lakin 1892-ci ildə Zakse müəyyən etdi ki, tsikloheksan müstəvi olmayan kürsü və vanna kimi iki formaya malikdir (şəkil 30.5 a,b). Zaksenin bu kəşfindən 60 il keçəndən sonra tsikloheksan üçün tvist adlanan (şəkil 30.5, v) digər bir formanın da olduğu müəyyən edildi və məlum oldu ki, tvist forması vanna formasına nisbətən bir qədər çox stabildir. Bu üç forma bir-qat  $C-C$  rabitə



Şəkil 30.5. Tsikloheksan molekulunun konfigurasiyaları

xətləri ətrafında dönmələr nəticəsində yaranır və tsikloheksan molekulunun konformasiyaları adlanır.

Müasir dövrdə «molekulun konformasiyası» dedikdə molekulda bir və ya bir neçə sadə (bir qat) rabitələr ətrafında həmin rabitələri qırmadan müəyyən bucaq qədər dönmə nəticəsində



atomların alınmış identik olmayan yerləşməsi başa düşülür. Bu tərifə əsasən aydın olur ki, konformasiyalar olan ən sadə molekul hidrogen peroksid  $H_2O_2$  olmalıdır:  $H-O-O-H$ . Bu molekulun konformerləri  $O-O$  rabitə xətti ətrafında dönmələr nəticəsində yaranırlar. Etan molekulunda  $H_3C-CH_3$  konformerlər  $C-C$  rabitə xətti ətrafında dönmələr nəticəsində alınır (§26). Bir çox hallarda müxtəlif konformasiyalar, məsələn, tsikloheksan molekulunda və normal alkanlarda olduğu kimi, eyni zamanda bir neçə rabitə ətrafında dönmə nəticəsində yaranırlar.

Sadə rabitələr ətrafında fırlanma zamanı molekulun aldığı hər bir həndəsi forma bu molekulun konformasiyası olduğundan aydındır ki, hər bir molekulun çoxlu sayla konformasiyası ola bilər. Yalnız konformasiyaları ilə fərqlənən molekullara konformer və ya fırlanma izomeri deyilir. Konformasiya bir-biri ilə bilavasitə kimyəvi rabitədə olmayan əvəzedicilərin, o cümlədən hidrogen atomlarının qarşılıqlı təsiri, məsələn, bir-birini cəzb etməsi və ya itələməsi, hidrogen rabitələri yaratması və s. nəticəsində əmələ gəlir.

Həndəsi və optik izomerlərdən fərqli olaraq konformerlər adi şəraitdə rabitələr qırılmadan asanlıqla bir-birinə çevrilir. Məhz buna görə də onları bir-birindən təcrid edərək ayırmaq mümkün olmur. Üzvi birləşmələr adətən tarazlıq halında olan konformerlər qarışığından ibarətdir və enerjisi ən kiçik olan konformer həmin qarışığın əsas hissəsini təşkil edir.

Molekulların konformasiya vəziyyəti maddənin fiziki və kimyəvi xassələrinə, onun kimyəvi çevrilmələrinin sürət və istiqamətinə təsir edir. Molekulların konformasiyalarını, maddənin fiziki-kimyəvi xassələri və reaksiyaya girmək qabiliyyəti ilə bu konformasiyalar arasındakı əlaqəni öyrənmək üçün konformasiya analizindən istifadə olunur. Konformasiya analizi stereokimyanın bir sahəsi olub XX əsrin 50-ci illərinin əvvəlində Hassel və Barton tərəfindən təklif edilmişdir. Konformasiya analizinə aid tədqiqatlarına görə bu alimlər 1969-cu ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

İlk dövrlərdə konformasiya analizi təcrübi tədqiqatlara əsaslanırdı. Lakin kompüter texnologiyasının və kvant kimyasının daha effektiv yarımempirik hesablama metodlarının müasir inkişaf səviyyəsi həm də nəzəri konformasiya analizi kimi bir elm sahəsinin yaradılmasına imkan vermişdir. İrimolekullu sintetik və təbii birləşmələrin və fizioloji baxımdan fəal olan üzvi maddələrin molekullarının quruluş imkanlarının və xüsusiyyətlərinin, fiziki-kimyəvi xassələrinin və reaksiyaya girmək qabiliyyətinin öyrənilməsində nəzəri konformasiya analizi mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

## VI FƏSİL

## KİMYƏVİ RABİTƏLƏRİN İSTİQAMƏTLƏNMƏSİ

## § 31. Çoxatomlu molekullarda ikielektronlu rabitə

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi (§10), hidrogen molekulu üçün Şredinger tənliyini həll etmək məqsədilə Qaytler və Londonun təklif etdikləri metod sonralar çoxatomlu molekullar üçün də ümumiləşdirilmiş və valent rabitələri (VR) metodu adlandırılmışdır. VR metodu müxtəlif atom orbitallarının formasını nəzərə almaqla kimyəvi rabitələrin istiqamətlənməsini nəzəri olaraq əsaslandırmağa imkan verir.

Misal olaraq, ammiak  $NH_3$  və su  $H_2O$  molekullarına baxaq. Azot atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^3$  kimidir. Hund qaydasına görə bu halda  $2p$ -elektronların spinləri birn-birinə paralel olmalı ( $1s^2 2s^2 2p_x^\uparrow 2p_y^\uparrow 2p_z^\uparrow$ , əsas term  $^4S$ ), yəni azot atomu valent orbitalları  $\Psi_{2p_x}$ ,  $\Psi_{2p_y}$  və  $\Psi_{2p_z}$  olan 3 valentli atom olmalıdır. Hidrogen atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası isə  $1s^1$ , valent orbitali isə  $\Psi_{1s_H}$  olmalıdır. Beləliklə,  $NH_3$  molekulunda  $N-H$  kovalent rabitələri azot atomunun  $2p$ -elektron buludları ilə hidrogen atomlarının  $1s$ -elektron buludlarının bir-birini örtməsi sayəsində yaranmalıdır. Onda, Qaytler-London metoduna uyğun olaraq, bu  $N-H$  rabitələrindən hər biri aşağıdakı kimi yazılmış dalğa funksiyalarından biri ilə təsvir oluna bilər:

$$\Psi_1 = \Psi_{2p_x}(1)\Psi_{1s_{H1}}(2) + \Psi_{2p_x}(2)\Psi_{1s_{H1}}(1) \quad (31.1)$$

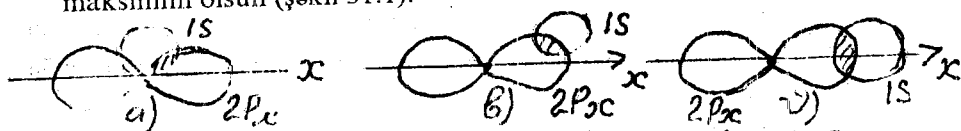
$$\Psi_2 = \Psi_{2p_y}(3)\Psi_{1s_{H2}}(4) + \Psi_{2p_y}(4)\Psi_{1s_{H2}}(3) \quad (31.2)$$

$$\Psi_3 = \Psi_{2p_z}(5)\Psi_{1s_{H3}}(6) + \Psi_{2p_z}(6)\Psi_{1s_{H3}}(5) \quad (31.3)$$

Bu rabitələrdən birincisinə baxaq. Aydındır ki, həmin rabitənin (31.1) vasitəsilə hesablanmış enerjisi əsasən  $\Psi_{2p_x}$  və  $\Psi_{1s_{H1}}$  atom orbitalları arasında örtmə inteqralı ilə mütənəsb hesab oluna bilər.  $\Psi_{2p_x}$  atom orbitali  $x$  oxu boyunca maksimum qiymətə malik

olduğundan belə demək olar ki, hidrogen atomu  $x$  oxu üzərində yerləşdikdə baxılan  $N-H$  rabitəsi daha möhkəm olmalıdır.

Ümumiyyətlə, rabitənin möhkəmliyi ilə örtmə inteqralı arasında birbaşa qarşılıqlı əlaqə vardır. Belə ki, baxılan kovalent rabitədə örtmə inteqralının qiyməti böyük olduqca, həmin rabitə daha möhkəm olur. Bu mülahizələr əsasında Sleyter, Paulinq və Malliken maksimal örtmə prinsipini müəyyən etmişlər: kimyəvi rabitə həmişə elə istiqamətdə yaranır ki, bu istiqamətdə örtmə inteqralının qiyməti maksimum olsun (şəkil 31.1).

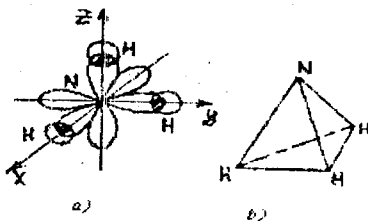


Şəkil 31.1.  $a$ -örtmə inteqralı  $S=0$ ;  $b$ -örtmə inteqralı  $0 < S < S_{maks}$ ;  
 $v$ -örtmə inteqralı  $S = S_{maks}$ .

İki atom orbitali arasında örtmə inteqralı sıfra bərabərdirsə, deyirlər ki, həmin atom orbitalları bir-birinə ortoqonaldır.

Beləliklə, maksimal örtmə prinsipinə görə  $NH_3$  molekulunda baxılan  $N-H$  rabitəsi  $x$  oxu boyunca yönəlməlidir (şəkil 31.1,  $v$ ). Göründüyü kimi, bu rabitənin elektron buludu  $N-H$  rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malikdir. Elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malik olan rabitə  $\sigma$ -rabitə adlanır.  $\sigma$ -rabitəni əmələ gətirən elektronların impuls momentinin rabitə xətti üzrə proyeksiyası sıfra bərabər olur. Bundan başqa  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələr də vardır ki, bu rabitələr üçün həmin proyeksiyanın modulu, uyğun olaraq, 1 və 2-yə bərabər olur (bax: §38).

(31.1) dalğa funksiyası ilə təsvir olunan  $N-H$  rabitəsi üçün yuxarıdakı mülahizələri  $NH_3$  molekulundakı digər iki  $N-H$  rabitələri üçün də təkrar etmək olar. Beləliklə, valent rabitələri (VR) metoduna görə, ammiak molekulu üçün dayanıqlı fəza konfigurasiyasına uyğun olan quruluşa görə  $N$  atomu koordinat başlanğıcında,  $H$  atomları isə  $x, y, z$  oxları üzərində yerləşməlidir (şəkil 31.2).  $NH_3$  molekulunda  $N-H$  rabitələri, fəzada yönəlmələri istisna



Şəkil 31.2. VR metoduna görə  $NH_3$  molekulunun fəza quruluşu

olmaqla, bütün xassələrinə görə bir-birinə ekvivalentdirlər. Beləliklə, istiqamətlənmiş valentliyin sadə nəzəriyyəsinə görə  $NH_3$  molekulunun  $\angle HNH$  valent bucaqları  $90^\circ$ -yə bərabər olan və təpəsində  $N$  atomu yerləşən üçbucaqlı piramida şəklində olmalıdır (şəkil 31.2,b).

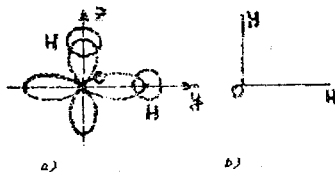
Lakin  $NH_3$  molekulunda  $\angle HNH$  valent bucaqlarının təcrübə qiyməti  $107,3^\circ$ -dir.  $PH_3$ ,  $AsH_3$  və  $SbH_3$  molekulalarında rabitələr arasındakı bucaqlar getdikcə kiçilərək, uyğun olaraq,  $93,3^\circ$ ,  $91,8^\circ$  və  $91,3^\circ$  olur.

İndi isə VR metodunun su molekuluna ( $H_2O$ ) tətbiqinə baxaq. Oksigen atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^4$ , əsas termi isə  $^2P$ -dir. Üç dənə  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ - orbitallarda 4 dənə elektron yerləşməli olduğundan bu orbitalların birində, məsələn,  $2p_z$ -orbitalda cütləşmiş spinə malik olan iki elektron yerləşməlidir. Deməli, oksigen atomunun iki dənə valent orbitalları ( $\Psi_{2p_x}$  və  $\Psi_{2p_y}$ ) vardır, yəni bu orbitalların hər birində cütləşməmiş spinə malik olan bir elektron yerləşir. VR metoduna əsasən  $H_2O$  molekulunda  $O-H$  rabitələri oksigen atomunun  $2p_x$ - və  $2p_y$ -elektron buludları ilə  $H$  atomlarının  $1s$ -elektron buludlarının bir-birini örtməsi nəticəsində yaranır və bu rabitələri təsvir edən dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\Psi_1 = \Psi_{2p_x}(1)\Psi_{1sH_1}(2) + \Psi_{2p_x}(2)\Psi_{1sH_1}(1) \quad (31.4)$$

$$\Psi_2 = \Psi_{2p_y}(3)\Psi_{1sH_2}(4) + \Psi_{2p_y}(4)\Psi_{1sH_2}(3) \quad (31.5)$$

Maksimal örtmə prinsipinə görə bu rabitələr, uyğun olaraq,  $x$  və  $y$  oxları boyunca yönəlməli, yəni  $H_2O$  molekulunda  $\angle HOH$  valent bucağı  $90^\circ$  olmalıdır (şəkil 31.3). Lakin bu bucağın təcrübi qiyməti  $104,5^\circ$ -dir. Su



Şəkil 31.3. VR metoduna görə  $H_2O$  molekulunun fəza quruluşu

molekulunun analogları olan  $H_2S$  və  $H_2Se$  molekulalarında valent bucağı, uyğun olaraq,  $92^\circ$  və  $90^\circ$ -dir.

Beləliklə, VR metodunun çoxatomlu molekulara tətbiqi belə bir nəticəyə gətirir ki, başqa amilləri nəzərə almadıqda valent  $p$ -orbitallarının əmələ gətirdiyi kovalent rabitələr biri-birinə nəzərən  $90^\circ$  bucaq altında yönəlməlidirlər. Bu isə həmin valent bucaqlarının təcrübi qiymətlərindən kəskin fərqlənir və özü də bu fərq əksər hallarda elə böyükdür ki, onu təcrübənin xətası hesab etmək olmaz.

İstiqamətlənmiş valentliyin sadə nəzəriyyəsiindən valent bucaqları üçün alınmış nəzəri qiymətlərin onların təcrübi qiymətlərindən fərqlənməsini aşağıdakı mülahizələrə əsasən keyfiyyətcə izah etmək olar. Məsələn,  $H_2O$  molekulunda  $O-H$  rabitəsi polyar kovalent rabitədir. Çünki oksigen atomunun elektromənfililiyi böyük olduğundan  $O-H$  rabitəsində elektron buludu oksigen atomuna doğru sürüşmüş olur və nəticədə  $H_2O$  molekulunda  $H$  atomlarında müsbət effektiv yük yaranır, yəni onlar «protonlaşır»lar. Bu müsbət yüklərin bir-birini itələməsi nəticəsində  $\angle HOH$  valent bucağı böyüyür. Bundan başqa,  $H_2O$  molekulunda

$O-H$  rabitələrini əmələ gətirən elektronların spinləri eyni cür yönəlmişlər ki, bu da həmin rabitələr arasında itələmə qüvvəsinin yaranmasına səbəb olur. Məsələn, iki  $He$  atomunun qarşılıqlı təsiri zamanı da belə itələmə qüvvəsi yaranır.  $H_2S$  və  $H_2Se$  molekullarında isə rabitələr daha az polyardır ( $S$  və  $Se$  atomlarının hər birinin elektromənfilii oksigen atomununkuna nisbətən kiçikdir).

Beləliklə, VR metoduna görə çoxatomlu molekullarda kovalent rabitələrin yaranması haqqında aşağıdakı nəzəri mülahizələri söyləmək olar:

1) Hər bir kovalent rabitə bu rabitədə iştirak edən iki atomun hər birinin təqdim etdiyi spinləri bir-birinin əksi istiqamətində yönəlmiş iki elektron tərəfindən yaradılır. Bu zaman həmin elektronların dalğa funksiyaları (buludları) bir-birini örtür, nüvələrarası oblastda elektron buludunun sıxlığı sıfırdan fərqli olur, sistemin potensial enerjisi azalır və dayanıqlı kimyəvi rabitə yaranır.

2) Kimyəvi rabitələr yaranarkən maksimal örtmə prinsipi ödənilir.

3) Baxılan atomun valent orbitallarından digər atomun valent orbitalı ilə daha böyük örtmə inteqralı verən orbital daha möhkəm kimyəvi rabitə əmələ gətirir.

Bu müddəalara əsaslanaraq VR metodu istiqamətlənmiş valentliyin müxtəlif orbitalların formasının nəzərə alınmasına əsaslanan sadə nəzəriyyəsini qurmağa imkan verir. Lakin atom orbitallarının hibridləşməsi anlayışından istifadə etməklə bu nəzəriyyəni daha da təkmilləşdirmək olar.

### § 32. Atom orbitallarının hibridləşməsi

Əvvəlki paraqrafdan görüldüyü kimi, VR metodunu tətbiq etməklə kimyəvi rabitələrin istiqamətlənməsini və deməli, molekulların fəza quruluşunu nəzəri olaraq keyfiyyətə izah etmək mümkündür. Lakin karbon atomunun əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitələri nəzərdən keçirdikdə məsələ xeyli mürəkkəbləşir. Məlumdur

ki, əsas halda karbon atomunun elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^2$  (əsas term  $^3P$ ) kimidir, yəni bu halda onun cütləşməmiş spinə malik olan iki dənə valent elektronu vardır. Başqa sözlə, əsas halda karbon atomunun valentliyi 2-yə bərabərdir. Lakin, bütün üzvi birləşmələrdə o, dörd valentlidir. Ona görə də belə hesab etmək olar ki, reaksiyaya girməmişdən qabaq karbon atomu elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^1 2p^3$  olan birinci həyəcanlanmış hala keçir. Göründüyü kimi, bu halda karbon atomunun cütləşməmiş spinə malik olan 4 dənə (1 dənə  $2s$ -, 3 dənə  $2p$ -) valent elektronu vardır. Əgər karbon atomu bu həyəcanlanmış halda kimyəvi rabitələr əmələ gətirmiş olsaydı, onda VR metoduna görə, bu rabitələrdən üçü bir-biri ilə  $90^\circ$  bucaq əmələ gətirməklə yönəlməli ( $2p$ - orbitallar) və  $2s$ -elektron buludu sferik simmetriyaya malik olduğundan dördüncü rabitə ixtiyari istiqamətdə yaranmalıdır. Bundan başqa,  $2p$ - orbitallar  $2s$ -orbitala nisbətən nüvədən daha uzağa yayıldığından onların karbon atomu ilə rabitə əmələ gətirən atomların orbitalları ilə bir-birini örtməsi də çox olmalı və deməli,  $2p$ -orbitalların əmələ gətirdiyi rabitələr daha möhkəm olmalıdır. Lakin məlumdur ki, məsələn, metan ( $CH_4$ ) molekulunda karbon atomunun əmələ gətirdiyi  $C-H$  rabitələrinin dördü də, fəzada yönəlmələri istisna olmaqla, bütün xassələrinə görə bir-birinə ekvivalent olub, tetraedrin mərkəzində yerləşən karbon atomundan onun təpələrinə doğru bir-birinə nisbətən tetraedrik bucaqlar ( $109^\circ 28'$ ) altında yönəlmişlər. Deməli, karbon atomu rabitə əmələ gətirərkən onun valent orbitallarının dördü də bir-birinə ekvivalent olmuşdur. Başqa sözlə, bir-birinə ekvivalent olmayan 4 dənə  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - və  $2p_z$ -valent orbitalları bir-birinə ekvivalent olan 4 dənə yeni valent orbitallarına çevrilmişlər. Bu faktın nəzəri izahını ilk dəfə Sleyter və Paulinq verərək göstərmişlər ki, enerjiləri bir-birindən az fərqlənən müxtəlif atom orbitalları vasitəsilə kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsini öyrənərkən həmin orbitalların müəyyən xətti kombinasiyalarından düzəldilmiş həmin sayda, lakin bir-birinə ekvivalent olan yeni valent atom orbitallarına keçmək olar. Bu keçid



atom orbitallarının hibridləşməsi, yeni alınmış orbitallar isə hibridləşmiş atom orbitalları adlanır.

Deməli, kvant mexanikası təsəvvürlərinə görə atom orbitallarının hibridləşməsi bir-birinə ekvivalent olmayan funksiyalar çoxluğundan bir-birinə ekvivalent olan yeni funksiyalar çoxluğuna keçmək deməkdir. Bu keçid nəticəsində alınan hər bir hibridləşmiş atom orbitalı hibridləşməmiş atom orbitallarının xətti kombinasiyası kimi yazıla bilər. Məsələn, karbon atomu bir-birinə ekvivalent olan dörd dənə kimyəvi rabitələr əmələ gətirdikdə onun hibridləşmiş valent atom orbitalları ümumi şəkildə

$$\Psi_i = a_i \Psi_{2s} + b_i \Psi_{2p_x} + c_i \Psi_{2p_y} + d_i \Psi_{2p_z} \quad (i = \overline{1,4}) \quad (32.1)$$

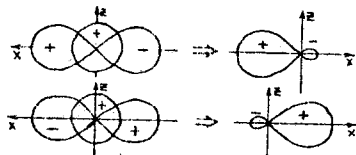
ifadələri ilə təyin olunur. Burada müsbət və ya mənfi işarəli ola bilən 16 dənə  $a_i, b_i, c_i, d_i$  ( $i = \overline{1,4}$ ) əmsalları naməlumduurlar və onlar  $\Psi_i$  hibridləşmiş atom orbitallarının ödəməli olduğu aşağıdakı əsas xassələrdən istifadə edilməklə hesablanırlar:

1. Hibridləşmiş  $\Psi_i$  atom orbitalları ortonormallıq şərtini ödəməlidirlər:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j dv = \delta_{ij} . \quad (32.2)$$

2. Hibridləşmiş  $\Psi_i$  atom orbitalları, fəzada yönəlmələri istisna olmaqla, bütün xassələrinə və formasına görə bir-birinə ekvivalent olmalıdırlar.

3. Hibridləşmiş  $\Psi_i$  atom orbitalları maksimal örtmə prinsipini ödəməli və onların rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti baxılan halda maksimum olmalıdır.



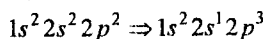
Şəkil 32.1.  $s$ - və  $p$ - orbitallardan hibridləşmiş atom orbitallarının alınması sxemi

32.1 şəkildə  $s$ - və  $p$ - orbitallardan hibridləşmiş atom orbitallarının alınması sxemi göstərilmişdir. Göründüyü kimi, hibridləşmiş atom orbitalına uyğun olan elektron buludu nüvədən bir tərəfdə böyük, digər tərəfdə isə kiçik ölçülərə malikdir. Hibridləşmiş atom orbitalının nüvədən bir tərəfdə daha çox yayılmış olması digər atomların orbitalları ilə onun örtməsinin  $s$ - və  $p$ - orbitalların örtməsinə nisbətən böyük olmasını təmin edir ki, bu da daha möhkəm rabitənin yaranmasına səbəb olmalıdır. Deməli, atom orbitallarının hibridləşməsi nəticəsində yaranan kimyəvi rabitələr və molekullar daha dayanıqlı olmalıdır. Bundan başqa, məlumdur ki, elektronlar bir-birini itələdiyi üçün çoxelektronlu atomlarda onlar bir-birindən mümkün qədər uzaqda yerləşməyə çalışırlar (elektron korelyasiyası). Hibridləşməmiş orbitallara nisbətən hibridləşmiş orbitallar bu şərtə daha çox uyğundurlar.

### § 33. Atom orbitallarının $sp^3$ -hibridləşməsi. $CH_4$ molekulu

Bir dənə  $ns$ - və üç dənə  $np$ -orbitalın iştirakı ilə baş verən hibridləşmə atom orbitallarının  $sp^3$  (es-pe üç)-hibridləşməsi adlanır. Atom orbitallarının  $sp^3$ -hibridləşməsi, məsələn, karbon atomunun iştirak etdiyi  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $C(CH_3)_4$  və bir çox başqa molekulların fəza quruluşunu izah etməyə imkan verir.

Karbon atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^2$  kimidir, yəni bu halda onun valentliyi 2-yə bərabərdir. Bu isə təcrübə faktlarına ziddir, çünki bütün üzvi birləşmələrdə karbon atomu 4 valentlidir. Karbon atomu əsas haldan özünün birinci həyəcanlanmış halına keçdikdə



onun cütləşməmiş spinə malik 4 dənə valent elektronu olur və valentliyi də 4-ə bərabər olur. Lakin, buna baxmayaraq, həmin hal karbon atomunun valent halı deyildir. Çünki, karbon atomunun, məsələn, metan ( $CH_4$ ) molekulunda əmələ gətirdiyi  $C-H$  kovalent

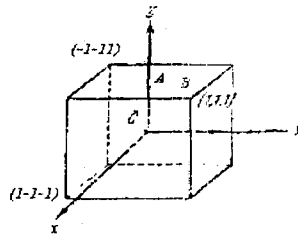
rabitələrinin dördü də, yalnız fəzədə yönəlmələri istisna olmaqla, bir-birinə ekvivalentdirlər və belə rətibələr isə bir-birinə ekvivalent olan valent orbitalları vasitəsilə yarana bilər.  $1s^2 2s^1 2p^3$  halında isə karbon atomunun valent orbitalları  $\Psi_{2s}$ ,  $\Psi_{2p_x}$ ,  $\Psi_{2p_y}$ , və  $\Psi_{2p_z}$ , görüldüyü kimi, bir-birinə ekvivalent deyildirlər (sfera formasında 1 dənə  $2s$ -, qantel formasında 3 dənə  $2p$ -orbital). Lakin bu dörd valent orbitallarının elə dörd xətti kombinasiyalarını qurmaq olar ki, həmin xətti kombinasiyalara uyğun olan yeni valent orbitalları bir-birinə ekvivalent olsunlar. Bu qayda ilə qurulmuş yeni valent atom orbitalları hibridləşmiş atom orbitalları adlanır.

Beləliklə, baxılan halda hibridləşmiş atom orbitallarının ifadələrini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar (§32):

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= a_1 \Psi_{2s} + b_1 \Psi_{2p_x} + c_1 \Psi_{2p_y} + d_1 \Psi_{2p_z} \\ \Psi_2 &= a_2 \Psi_{2s} + b_2 \Psi_{2p_x} + c_2 \Psi_{2p_y} + d_2 \Psi_{2p_z} \\ \Psi_3 &= a_3 \Psi_{2s} + b_3 \Psi_{2p_x} + c_3 \Psi_{2p_y} + d_3 \Psi_{2p_z} \\ \Psi_4 &= a_4 \Psi_{2s} + b_4 \Psi_{2p_x} + c_4 \Psi_{2p_y} + d_4 \Psi_{2p_z}\end{aligned}\quad (33.1)$$

Burada 16 dənə  $a_i, b_i, c_i, d_i$  ( $i = \overline{1,4}$ ) əmsalları naməlumdur və onlar hibridləşmiş atom orbitallarının əsas xassələrindən (§32) istifadə etməklə tapıla bilər.

Misal olaraq, (33.1) hibridləşmiş atom orbitallarından birinin ifadəsindəki naməlum  $a, b, c, d$  əmsallarının tapılmasına baxaq. Fərz edək ki, karbon atomu və koordinat başlanğıcı tili  $\ell$  olan kubun mərkəzində, hidrogen atomları isə bu kubun 33.1 şəklindəki kimi işarələnmiş təpələrində yerləşmişlər.



Şəkil 33.1.

(111) istiqamətində yönəlmiş hibridləşmiş atom orbitalını ümumi şəkildə

$$\Psi = a_1\Psi_{2s} + b_1\Psi_{2p_x} + c_1\Psi_{2p_y} + d_1\Psi_{2p_z} \quad (33.2)$$

kimi yazaq.

Məlumdur ki,  $\Psi_{2s}, \Psi_{2p_x}, \Psi_{2p_y}$  və  $\Psi_{2p_z}$  funksiyaları aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\begin{aligned} \Psi_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{20}(r) \\ \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{21}(r) \cdot \sqrt{3} \sin\theta \cos\varphi \\ \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{21}(r) \cdot \sqrt{3} \sin\theta \sin\varphi \\ \Psi_{2p_z} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{21}(r) \cdot \sqrt{3} \cos\theta \end{aligned} \quad (33.3)$$

Baş kvant ədədi eyni olan sleyter atom orbitallarının radial hissələri eyni olduğundan (bax: §57), (33.3) atom orbitalları bir-birindən yalnız  $(\theta, \varphi)$  bucaqlarından asılı olan hissələri ilə fərqlənirlər:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{2s}(\theta, \varphi) &= 1 \\
 \Psi_{2p_x}(\theta, \varphi) &= \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi \\
 \Psi_{2p_y}(\theta, \varphi) &= \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi \\
 \Psi_{2p_z}(\theta, \varphi) &= \sqrt{3} \cos \theta.
 \end{aligned}
 \tag{33.4}$$

Atom orbitalalarının  $(\theta, \varphi)$  sferik bucaqlarından asılı olan hissəsinin maksimal qiymətini Paulinq həmin atom orbitalının rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti adlandırmışdır. Bu zaman o, belə bir mülahizəyə əsaslanmışdır ki, rabitənin möhkəmliyi bu rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən atom orbitalları arasında örtmə inteqralının qiymətindən asılıdır (§31). Onda (33.4) ifadələrinə əsasən (33.3) atom orbitalalarının rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti

$$\begin{aligned}
 [\Psi_{2s}(\theta, \varphi)]_{maks} &= 1, \\
 [\Psi_{2p_x}(\theta, \varphi)]_{maks} &= [\Psi_{2p_y}(\theta, \varphi)]_{maks} = [\Psi_{2p_z}(\theta, \varphi)]_{maks} = \sqrt{3} = 1,732
 \end{aligned}
 \tag{33.5}$$

olar. Burada  $\sin$  və  $\cos$  triqonometrik funksiyalarının maksimal qiymətinin 1-ə bərabər olduğu nəzərə alınmışdır. Deməli, hər bir  $2p$ -orbitalın rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti  $2s$ -orbitalın rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətindən 1,732 dəfə çoxdur və məhz buna görə də, yuxarıda qeyd edildiyi kimi,  $2s$ - və  $2p$ - orbitallar bir-birinə ekvivalent deyildirlər.

(33.2) ifadəsindəki naməlum  $a, b, c, d$  əmsallarını tapmaq tələb olunur. Hibridləşmiş atom orbitalalarının fəzada maksimum qiymət aldığı istiqamət ixtiyari ola bilər. Biz belə istiqamət olaraq 33.1 şəklindəki (111) istiqamətini seçmişik. Bu (111) istiqaməti  $x, y$  və  $z$  koordinat oxlarına nəzərən simmetrik olduğu üçün (33.2)-də  $b = c = d$  şərti ödənməlidir. Beləliklə, (33.2)-dən

$$\Psi(111) = a\Psi_{2s} + b(\Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})
 \tag{33.6}$$

yaza bilərik. Onda hibridləşmiş atom orbitalalarının normallıq və hibridləşməmiş atom orbitalalarının ortonormallıq şərtinə əsasən

$$\int [\Psi(111)]^2 dV = a^2 + 3b^2 = 1, \quad b = \sqrt{(1-a^2)/3}
 \tag{33.7}$$

alırıq.

(33.7)-ni (33.6)-da yazsaq

$$\Psi(111) = a\Psi_{2s} + \sqrt{\frac{1-a^2}{3}}(\Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}) \quad (33.8)$$

olar.

İndi isə  $\Psi(111)$  hibridləşmiş atom orbitalının bucaqlardan asılı hissəsini tapaq. 33.1 şəklindən görüldüyü kimi, (111) istiqaməti üçün  $\varphi = 45^\circ$ ,

$$\cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{AB}{AC} = \frac{\ell\sqrt{2}/2}{\ell/2} = \sqrt{2}, \quad \cos\theta = \frac{1}{\sqrt{1+\operatorname{tg}^2\theta}} = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

$$\sin\theta = \sqrt{1-\cos^2\theta} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \text{ olur. Bu qiymətləri (33.4)-də nəzərə alsaq (111)}$$

istiqamətində

$$\Psi_{2s}(\theta, \varphi) = \Psi_{2p_x}(\theta, \varphi) = \Psi_{2p_y}(\theta, \varphi) = \Psi_{2p_z}(\theta, \varphi) = 1 \quad (33.9)$$

olar.

(33.9)-u (33.8)-də yazaraq

$$\Psi_{\theta, \varphi}(111) = a + \sqrt{3(1-a^2)} \quad (33.10)$$

alarıq.

Hibridləşmiş atom orbitalının rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətinin (111) istiqamətində maksimum olması şərti

$$\frac{d\Psi_{\theta, \varphi}(111)}{da} = 0$$

olar və buradan  $a$  əmsalını taparıq:

$$1 - \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{1-a^2}} = 0, \quad \sqrt{1-a^2} = a\sqrt{3}, \quad 4a^2 = 1, \quad a = \frac{1}{2} \quad (33.11)$$

(33.11) və (33.7)-yə əsasən  $b = \frac{1}{2}$  olduğunu tapırıq.  $a$  və  $b$

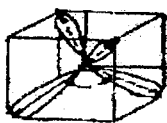
əmsallarının bu qiymətlərini (33.6)-da yazaraq karbon atomunun (111) istiqamətində yönəlmiş hibridləşmiş atom orbitalının aşkar ifadəsini tapırıq:

$$\Psi(111) = \frac{1}{2}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}) \quad (33.12)$$

Yuxarıda şərh olunan üsulla karbon atomunun 33.1 şəklində göstərilən (-11-1), (1-1-1) və (-1-11) istiqamətlərində yönəlmiş digər üç hibridləşmiş atom orbitallarını da tapmaq olar:

$$\begin{aligned}\Psi(-11-1) &= \frac{1}{2}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}) \\ \Psi(1-1-1) &= \frac{1}{2}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}) \\ \Psi(-1-11) &= \frac{1}{2}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})\end{aligned}\quad (33.13)$$

(33.12) və (33.13) kimi təyin olunan dörd hibridləşmiş atom orbitalının hər birinin rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti maksimum olub, 2-yə bərabərdir. Bu funksiyaların hər biri 33.1 şəklindəki kubun uyğun diaqonalı boyunca elektron buludunun maksimum sıxlığa malik olmasını, yəni həmin istiqamətlərdə maksimum möhkəm kimyəvi rabitələrin yaranmasını təmin edir. Həmin dörd hibridləşmiş atom orbitalları ortonormallıq şərtini ödəyir və fəzada yönəlmələri istisna olmaqla, bütün xassələrinə görə bir-birinə ekvivalentdirlər. Bu hibridləşmiş atom orbitalları kubun mərkəzində yerləşmiş karbon atomundan düzgün tetraedrin təpələrinə doğru bir-birinə nəzərən tetraedrik bucaqlar ( $109^{\circ}28'$ ) altında yönəlmişlər (şəkil 33.2). Bu isə atom orbitallarının hibridləşməsi anlayışından istifadə etməklə metan ( $CH_4$ ) molekulunun və ona bənzər digər molekulların dayanıqlı fəza quruluşunu nəzəri olaraq izah etmək deməkdir.



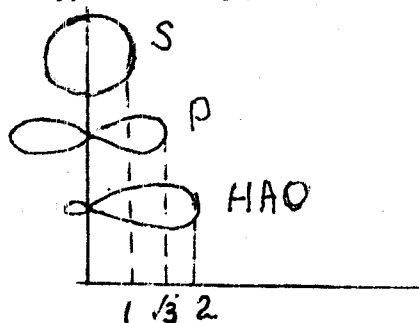
Şəkil 33.2. Karbon atomunun hibridləşmiş atom orbitallarının yönəlməsi sxemi

Məlumdur ki, tetraedrik bucaqlar ( $109^{\circ}28'$ ) düzgün tetraedrin mərkəzindən onun təpələrinə doğru çəkilmiş düz xətt parçaları arasında yaranır. Ona görə də deyirlər ki, metan molekulunda və

yuxarıda göstərilən digər birləşmələrdə karbon atomunun valent istiqamətləri bir-biri ilə tetraedrik bucaqlar əmələ gətirirlər. Almaz kristalında da hər bir karbon atomu dörd dənə qonşu karbon atomu ilə tetraedrik bucaqlar altında yönələn kovalent rabitələr yaradır. Ümumiyyətlə, tetraedrik quruluş və məhz dəqiq  $109^{\circ}28'$  qiymətinə malik tetraedrik bucaqlar təbiətin möcuzəsidir (arı pətəkləri, qədim Misir ehramları, memarlıq nümunələri, molekulların quruluşu və s.).

Atom orbitallarının yuxarıda nəzərdən keçirilən hibridləşməsi bir dənə  $s(2s)$ - və üç dənə  $p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ -orbitalın iştirakı ilə baş verdiyi üçün  $sp^3$  (es-pe-üç)-hibridləşmə adlanır.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, hibridləşmiş atom orbitallarının rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti maksimum olduğundan onlar daha möhkəm kimyəvi rabitələrin yaranmasını təmin edirlər. 33.3 şəklində hibridləşmiş və hibridləşməmiş atom orbitallarının rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətlərini müqayisə etməyə imkan verən diaqram göstərilmişdir.



Şəkil 33.3. Hibridləşmiş və hibridləşməmiş atom orbitallarının rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətini göstərən diaqram

Valent orbitallarının hibridləşməsi təkcə karbon atomunda deyil, başqa atomlarda da baş verir. Məsələn, xarici təbəqələrinin elektron konfigurasiyası  $ns^2np^2$  olan silisium ( $n=3$ ), germanium ( $n=4$ ) və qalay ( $n=6$ ) atomlarında da dörd dənə tetraedrik valentlik müşahidə olunur.

Ümumiyyətlə isə, atomlarda rabitə əmələ gətirən elektronların enerjiləri az fərqlənən təbəqələrdə yerləşdiyi bütün hallarda hər dəfə atom orbitallarının hibridləşməsi anlayışından istifadə etmək



zərurəti meydana çıxır. Elektronların enerjiləri fərqlinin böyük olması hibridləşməyə mane olur.

§31-də göstərilədiyi kimi,  $NH_3$  və  $H_2O$  molekullarında valent bucaqları, uyğun olaraq,  $\angle HNH = 107,3^\circ$  və  $\angle HOH = 104,5^\circ$ -dir, yəni tetraedrik bucaqlardan kiçikdir. Bunu aşağıdakı mülahizələrə əsasən izah etmək olar. Məlumdur ki, ən möhkəm rabitələr  $ns$ - və  $np$ -atom orbitallarının birgə iştirakı nəticəsində yaranır. Ona görə də  $NH_3$  və  $H_2O$  molekulları yaranarkən  $N$  və  $O$  atomlarında  $2s$ -elektronların həyəcanlanması və bunun da nəticəsində həmin molekullarda tetraedrik valent bucaqlarının yaranması baş verə bilərdi. Lakin belə həyəcanlanma üçün tələb olunan enerji  $C, N, O$  sırası boyunca artdığından,  $N$  və  $O$  atomlarında  $2s$ -elektron buludunun həyəcanlanması tam hibridləşmənin baş verməsi üçün lazım olduğundan az olur. Bunun da nəticəsində azot və oksigen atomlarının valentliyi artmır,  $NH_3$  və  $H_2O$  molekullarında  $\angle HNH$  və  $\angle HOH$ -valent bucaqları isə  $90^\circ$ -dən böyük, tetraedrik bucaqlardan ( $109^\circ 28'$ ) kiçik olur.

Hibridləşmə nəzəriyyəsinə görə  $NH_3$  və  $H_2O$  molekullarında  $N$  və  $O$  atomları  $sp^3$  hibridləşmədən alınmış hibridləşmiş valent orbitalları vasitəsilə kimyəvi rabitələr əmələ gətirməlidir. Karbon atomunda  $sp^3$ -hibridləşmədən alınmış dörd dənə valent orbitalına dörd dənə elektron düşür:



Bu isə metan molekuluunda dörd dənə tetraedrik  $C-H$  rabitələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur (şəkil 33.4, a).

Azot atomunda dörd dənə  $sp^3$ -hibridləşmiş valent atom orbitallarına beş elektron düşür:

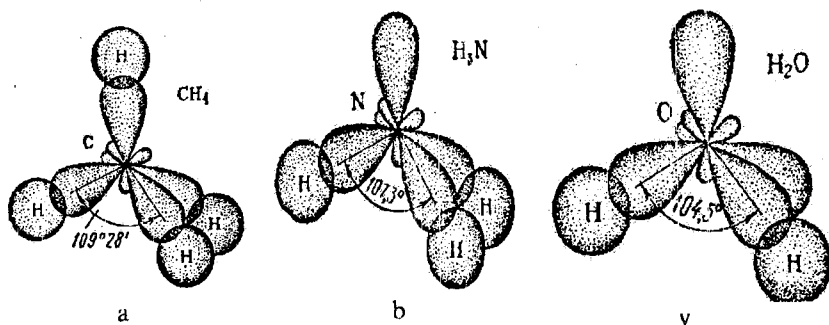


Bu orbitalların birində spinləri antiparalel olan iki elektron yerləşir və bu orbital kimyəvi rabitə əmələ gətirmir. Həmin orbitaldakı elektronlar rabitə əmələ gətirməyən elektron cütü adlanır. Beləliklə,  $NH_3$  molekulu əmələ gələrkən  $N$  atomunun dörd dəne  $sp^3$ -hibridləşmiş valent atom orbitallarından üçü tetraedrik rabitələr əmələ gətirməli, dördüncü orbital isə tetraedrin təpələrindən birinə doğru yönəlməli və rabitə əmələ gətirməməlidir (şəkil 33.4, b).

Oksigen atomunda 4 dəne  $sp^3$ -hibridləşmiş valent atom orbitallarına 6 elektron düşür:



Bu halda rabitə əmələ gətirməyən iki dəne elektron cütləri iki dəne hibridləşmiş atom orbitalını tutur. Oksigen atomunun digər iki hibridləşmiş valent orbitalları isə tetraedrik bucaqlar altında yönəlmiş kimyəvi rabitələr əmələ gətirməlidir (şəkil 33.4, v).



Şəkil 33.4.  $CH_4$ ,  $NH_3$  və  $H_2O$  molekullarında atom orbitallarının bir-birini örtməsi

Beləliklə, atom orbitallarının hibridləşməsi anlayışından istifadə etməklə,  $CH_4$ ,  $NH_3$  və  $H_2O$  molekullarında kimyəvi rabitələrin xarakterini və bu molekulların dayanıqlı fəza quruluşunu izah etmək mümkün olur. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, bu molekullarda valent rabitələri üçün yazılmış dalğa funksiyaları vasitəsilə aparılmış

hesablamalar nəticəsində rabitə enerjisinin dəqiq qiymətinin alınacağını və həm də yuxarıda şərh olunmuş keyfiyyət xarakterli nəticələrdən daha yüksək olan bir şey gözləmək olmaz. Yuxarıda şərh olunanlara, əvvəlcədən məlum olan təcrübi faktlara xeyli dərəcədə istinad edərək, çoxatomlu molekullarda kovalent rabitənin yaranmasının kvantmexaniki təsviri kimi baxmaq daha düzgün olardı.

### § 34. Atom orbitallarının $sp^2$ -hibridləşməsi. $C_2H_4$ molekulu

Karbon atomunda valent atom orbitallarının §33-də baxılmış  $sp^3$ -hibridləşməsindən başqa  $sp^2$ -hibridləşməsi də baş verə bilər. Adından görüldüyü kimi,  $sp^2$ -hibridləşmədə bir dənə  $s$ - və iki dənə  $p$ -orbital (məsələn,  $2s$ -,  $2p_x$ - və  $2p_y$ -orbitallar) iştirak edir. Üçüncü  $p$ -orbital (baxılan halda  $2p_z$ ) isə hibridləşməmiş qalır. §32-də şərh olunanlara əsasən karbon atomunda  $sp^2$ -hibridləşmə nəticəsində alınan valent orbitallarını ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

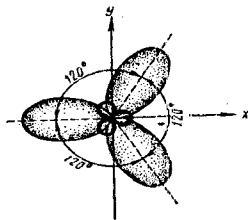
$$\Psi_i = a_i\Psi_{2s} + b_i\Psi_{2p_x} + c_i\Psi_{2p_y} \quad (i=1,2,3) \quad (34.1)$$

$$\Psi_4 = \Psi_{2p_z}$$

Qeyd edək ki, məsələn, bor atomunun birləşmələri yaranarkən də  $sp^2$ -hibridləşmə özünü göstərir. Belə ki, bor atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^1$  kimidir. Kimyəvi reaksiya zamanı bor atomu həyəcanlanır və elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^1 2p^2$  olan hala keçir. Bu həyəcanlanmış halda olan  $2s$ - və  $2p$ -valent orbitalları, hibridləşmə nəticəsində, yeni, bir-birinə ekvivalent olan üç dənə valent orbitalına çevrilir.

(34.1) ifadəsində 9 dənə naməlum  $a_i, b_i, c_i$  ( $i=1,2,3$ ) əmsalları hibridləşmiş atom orbitallarının §32-də qeyd olunmuş əsas xassələrindən istifadə etməklə tapıla bilər. Simmetriya mülahizələrinə əsasən başa düşülür ki, maksimal örtmə prinsirinin (§31) ödənməsi

üçün (34.1) kimi təyin olunan  $\Psi_1, \Psi_2$  və  $\Psi_3$  hibridləşmiş atom orbitalları bir müstəvi üzərində bir-birinə nəzərən  $120^\circ$  bucaq altında yönəlməklə yerləşməlidirlər. Fərz edək ki, bu orbitallar  $XOY$  müstəvisində yerləşmişlər və onlardan biri  $ox$  oxu boyunca yönəlmişdir (şəkil 34.1.).



Şəkil 34.1.  $sp^2$ -hibridləşmədən alınmış orbitallar  $ox$  oxu boyunca yönəlmiş hibridləşmiş orbitala  $\Psi_{2p_y}$ -atom orbitalı pay vermədiyi üçün

$$\Psi = a\Psi_{2s} + b\Psi_{2p_x} + c\Psi_{2p_y} \quad (34.2)$$

ifadəsində  $c=0$  olmalıdır. Digər tərəfdən  $\Psi_{2s}$ -atom orbitalı sferik simmetriyaya malik olduğu üçün o, üç dənə (34.1) hibridləşmiş atom orbitallarının hər birinə eyni pay verməlidir. Bu isə o deməkdir ki, (34.2)-də  $a^2 = \frac{1}{3}$ , yəni  $a = \frac{1}{\sqrt{3}}$  olmalıdır. Beləliklə,  $ox$  oxu boyunca yönəlmiş hibridləşmiş atom orbitalını

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{2s} + b\Psi_{2p_x} \quad (34.3)$$

kimi yaza bilərik. Burada  $b$  naməlum əmsali  $\Psi_1$  funksiyasının normallıq şərtindən tapılır:

$$1 = \int [\Psi_1]^2 dv = \frac{1}{3} + b^2, \quad b = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (34.4)$$

Deməli,  $sp^2$ -hibridləşmə nəticəsində alınan və  $ox$  oxu boyunca yönəlmiş hibridləşmiş atom orbitalının aşkar ifadəsi

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}} \Psi_{2p_x} \quad (34.5)$$

kimi olur.

$\Psi_2$  hibridləşmiş atom orbitalı üçün

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{2s} + b\Psi_{2p_x} + c\Psi_{2p_z} \quad (34.6)$$

ifadəsini yazmaq olar.

(34.6) və (34.5) funksiyalarının bir-birinə ortoqonal olması şərtindən

$$0 = \int \Psi_1 \Psi_2 dv = \frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}} b, \quad b = -\frac{1}{\sqrt{6}} \quad (34.7)$$

alırıq. Onda

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{2p_x} + c\Psi_{2p_z} \quad (34.8)$$

yaza bilərik. Burada  $c$  əmsalı  $\Psi_2$  funksiyasının normalıq şərtindən tapılır:

$$1 = \int [\Psi_2]^2 dv = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + c^2 \quad (34.9)$$

$\Psi_3$  hibridləşmiş atom orbitalı ümumi şəkildə (34.6) kimi təyin olduğundan (37.9)-da  $c$  əmsalını  $+$  işarə ilə  $\Psi_2$ -də,  $-$  işarə ilə isə  $\Psi_3$ -də yazmaq və beləliklə də, hər iki funksiyanın analitik ifadəsini tapmaq olar.

Beləliklə,  $sp^2$ -hibridləşmə nəticəsində alınmış (34.1) hibridləşmiş valent atom orbitallarının aşkar ifadələri aşağıdakı kimi olar:

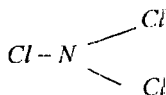
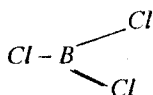
$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}} \Psi_{2p_x} \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{2p_y} \\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{2p_y} \end{aligned} \quad (34.10)$$

$$\Psi_4 = \Psi_{2p_z}$$

Bu hibridləşmiş funksiyalar ortonormalıq şərtini ödəyirlər və onların hər birinin modulunun kvadratı bir müstəvi üzərində bir-biri ilə  $120^\circ$  bucaq əmələ gətirən istiqamətlərdə maksimum olur. Deməli,

maksimal örtmə prinsipinə görə həmin hibridləşmiş valent atom orbitallarının iştirakı ilə yaranan üç dənə kimyəvi rabitə eyni bir müstəvi üzərində yerləşməli və onlar arasındakı valent bucaqlarının hər biri  $120^\circ$  olmalıdır (şəkil 34.1). Doğrudan da, təcrübələr göstərir ki, bor atomunun  $BX_3$  ( $X$ -hidrogen atomu, halogen atomu ola bilər),  $B(CH_3)_3$ -trimetilbor,  $B(OH)_3$ -bor turşusu və s. kimi birləşmələri müstəvi quruluşa malikdir, bu birləşmələrdə bor atomunun əmələ gətirdiyi hər üç rabitənin uzunluğu eynidir və həmin rabitələr bir-birinə nəzərən  $120^\circ$  bucaq altında yönəlmişdir.

Qeyd edək ki, bu nəticə klassik quruluş nəzəriyyəsinə nisbətən kvant kimyası təsəvvürlərinin üstünlüyünü bir daha əyani şəkildə nümayiş etdirir. Belə ki, klassik quruluş nəzəriyyəsi baxımından, məsələn,

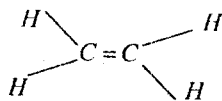


birləşmələrinin fəza quruluşları arasında heç bir keyfiyyət fərqi hiss olunmur. Lakin kvant kimyası təsəvvürlərinə əsaslanan atom orbitallarının hibridləşməsi nəzəriyyəsindən istifadə etdikdə məlum olur ki,  $BCl_3$  molekulu müstəvi quruluşa malik olduğu halda,  $NCl_3$  molekulu üçbucaqlı piramida şəklində olmalı və azot atomu bu piramidanın təpəsində yerləşməlidir. Məhz buna görə də həmin molekulların polyarlığı bir-birindən fərqlidir. Belə ki,  $BCl_3$  molekulunun dipol momenti sıfıra bərabərdir, yəni o, qeyri-polyardır.  $NCl_3$  molekulu isə polyardır.

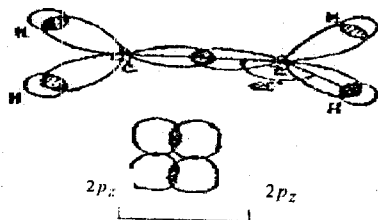
Karbon atomunda baş verən  $sp^2$ -hibridləşmə nəticəsində yaranan ən sadə molekul etilen ( $C_2H_4$ ) molekuludur. Bu molekul yaranarkən hər bir karbon atomunun (34.10) hibridləşmiş valent orbitalları bir müstəvi üzərində yerləşən üç dənə  $\sigma$ -rabitə, yəni bir dənə  $C-C$  və iki dənə  $C-H$  rabitələri əmələ gətirir. Karbon atomlarının hibridləşməmiş  $2p_z$ -orbitalları bir-birini yandan örtərək  $C-C$   $\pi$ -rabitəsi əmələ gətirirlər. Ən möhkəm  $\pi$ -rabitənin yaranması o zaman baş verir ki, karbon atomlarının hibridləşməmiş  $2p_z$ -

orbitalları molekül müstəvisinə perpendikulyar olan müstəvidə bir-birinə paralel yönəlməklə yerləşmiş olsunlar (şəkil 34.2).

Beləliklə, kvant kimyası təsəvvürlərinə əsasən aydın olur ki, etilen molekulu müstəvi molekül olmalıdır, bu molekulda karbon atomları arasındakı rabitə ikiqat olmalıdır və özü də bu rabitələrin biri  $\sigma$ -, digəri isə  $\pi$ -rabitə olmalıdır. Etilen molekulunda  $\angle HCC$  və  $\angle HCH$  valent bucaqları  $120^\circ$  olmalıdır. Ona görə də etilen molekulu ( $C_2H_4$ ) üçün quruluş formulu



kimi yazılır.



Şəkil 34.2.  $C_2H_4$  molekulunda elektron buludlarının paylanması sxemi

Etilen molekulu üçün nəzəri olaraq müəyyən edilmiş fəza quruluşu həm də bu molekulun bir ucunun  $C-C$  rabitə xətti ətrafında digər uca nisbətən sərbəst fırlanmasının qeyri-mümkün olduğunu (ikiqat rabitənin «sərt» olmasını) izah etməyə imkan verir. Doğrudan da, belə fırlanma nəticəsində  $2p_z$ -orbitalların bir-birini örtməsi azalar,  $\pi$ -rabitə zəifləyər və bu zəifləməni kompensasiya etmək üçün əlavə enerji tələb olunardı.

Kvant kimyası təsəvvürlərinə əsaslanaraq etilen molekulu üçün alınmış nəzəri nəticələr təcrübi faktlarla tam uyğun gəlir.

Nəhayət, belə bir məsələyə diqqət yetirək:  $C-C$   $\sigma$ -rabitəsi  $C-H$  rabitələrinə ekvivalent olmadığı üçün, (34.10) kimi təyin olunan  $\Psi_2$  və  $\Psi_3$  hibridləşmiş valent orbitallarının  $\Psi_1$ -ə ekvivalent

olmasını tələb etmək lazım deyildir. Başqa sözlə,  $\angle HCC$  və  $\angle HCH$  valent bucaqları bir-birinə bərabər olmaya da bilər. Bundan başqa, etilenin törəmələrində valent bucaqlarının qiyməti saxlanmaya bilər.

### § 35. Atom orbitallarının $sp$ -hibridləşməsi. $C_2H_2$ molekulu

Karbon atomunda atom orbitallarının  $sp^3$ - və  $sp^2$ -hibridləşmələrindən başqa  $sp$ -hibridləşməsi də baş verə bilər. Adından görüldüyü kimi  $sp$  - hibridləşmədə iki dənə valent orbitali, yəni bir dənə  $ns$ -, bir dənə də  $np$ -atom orbitali (məsələn, karbon atomunda  $2s$ - və  $2p_x$ -orbitallar) iştirak edir, digər iki  $np$ -orbital (məsələn,  $2p_y$ - və  $2p_z$ -orbitallar) hibridləşməmiş qalır. Ona görə də karbon atomunda  $sp$ -hibridləşmə nəticəsində alınan yeni funksiyaları ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\Psi_i = a_i \Psi_{2s} + b_i \Psi_{2p_x} \quad (i=1,2)$$

$$\Psi_3 = \Psi_{2p_y} \quad (35.1)$$

$$\Psi_4 = \Psi_{2p_z}$$

Burada 4 dənə naməlum  $a_i, b_i$  ( $i=1,2$ ) əmsalları hibridləşmiş atom orbitallarının §32-də qeyd olunmuş əsas xassələrindən istifadə etməklə tapılır. Simmetriya mülahizələrinə əsasən aydındır ki, maksimal örtmə prinsipinin (§31) ödənməsi üçün  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  hibridləşmiş atom orbitalları bir düz xətt boyunca bir-birinə əks istiqamətdə yönəlməklə yerləşməlidirlər (şəkil 35.1). Bundan başqa  $2s$ -atom orbitali sfera şəklində olduğu üçün onun

$$\Psi = a\Psi_{2s} + b\Psi_{2p_x} \quad (35.2)$$

hibridləşmiş atom orbitalinə verdiyi pay  $\frac{1}{2}$  olmalıdır. Bu isə o deməkdir ki,

$$a^2 = \frac{1}{2}, \quad a = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (35.3)$$

olmalıdır.

Beləliklə, (35.2)-ni



$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{2s} + b \Psi_{2p_x} \quad (35.4)$$

kimi yazmaq olar. Burada naməlum  $b$  əmsali,  $\Psi$  hibridləşmiş atom orbitalının normalliq şərtindən tapılır:

$$1 = \int [\Psi]^2 dv = \frac{1}{2} + b^2, \quad b^2 = \frac{1}{2}, \quad b = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (35.5)$$

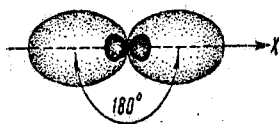
$b$  əmsalinin bu qiymətlərini (35.4)-də yazmaqla (35.1)-dəki  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  hibridləşmiş atom orbitallarının hər birinin aşkar ifadəsini tapmış oluruq:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x})$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x}) \quad (35.5)$$

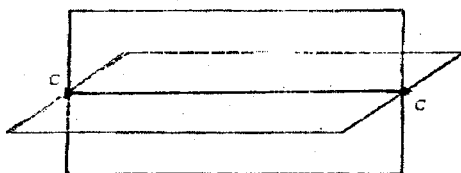
$$\Psi_3 = \Psi_{2p_y}$$

$$\Psi_4 = \Psi_{2p_z}$$



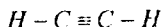
Şəkil 35.1.  $sp$ -hibridləşmədən alınmış atom orbitalları

Karbon atomunda atom orbitallarının  $sp$ -hibridləşməsi nəticəsində yaranan ən sadə molekul asetilen ( $C_2H_2$ ) molekuludur. Bu molekul əmələ gələrkən karbon atomlarının (35.5) kimi təyin olunan hibridləşmiş  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  orbitalları  $C-H$  və  $C-C$   $\sigma$ -rabitələri əmələ gətirir. Karbon atomlarının hibridləşməmiş qalan və bir-birinə perpendikulyar müstəvilərdə yerləşən  $\Psi_{2p_y}$  və  $\Psi_{2p_z}$  valent orbitalları isə bir-birini yandan örtərək iki dənə  $C-C$   $\pi$ -rabitələri əmələ gətirirlər (şəkil 35.2).



Şəkil 35.2. Asetilen  $C_2H_2$  molekulunda kimyəvi rabitələrdə elektron buludunun paylanması sxemi

Beləliklə, aydın olur ki, asetilen molekulunda  $C-C$  rabitəsi üçqatdır və özü də bu rabitələrin biri  $\sigma$ -, digər ikisi isə  $\pi$ -rabitədir:



Yuxarıda şərh olunanlardan görünür ki, asetilen molekulunu xətti molekul olmalıdır, yəni bu molekulunu təşkil edən atomların hamısı bir düz xətt üzərində yerləşməlidir.

$\pi$ -rabitədə elektron buludlarının bir-birini örtməsi  $\sigma$ -rabitədəkinə nisbətən az olduğu üçün aydındır ki,  $\pi$ -rabitə  $\sigma$ -rabitəyə nisbətən zəif olmalıdır. Bu isə o deməkdir ki, ikiqat rabitənin ( $C=C$ ) möhkəmliyi birqat rabitənin ( $C-C$ ) möhkəmliyindən iki, üçqat rabitənin ( $C \equiv C$ ) möhkəmliyi isə üç dəfə çox olmalıdır. Bu rabitələrin enerjilərinin təcrübi qiymətləri həmin nəzəri nəticəni təsdiqləyir:

$$C-C \quad 59 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$$

$$C=C \quad 100 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$$

$$C \equiv C \quad 123 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$$

Ümumiyyətlə isə kvant kimyası təsəvvürlərinə əsasən asetilen molekulunu üçün tapılmış bütün nəzəri nəticələr uyğun təcrübi faktlarla tam təsdiq olunur.

Qeyd edək ki, atom orbitallarının  $sp$ -hibridləşməsi, məsələn, berillium, sink, kadmium, cıvə və s. kimi atomların kimyəvi birləşmələri yaranarkən də baş verə bilər. Bu növ atomların hamısının əsas halında xarici elektron təbəqəsi  $ns$ - təbəqədir və həmin təbəqədə cütləşmiş (spinləri antiparalel olan) iki elektron yerləşir. Məsələn,  $Be$  atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2$  kimidir. Kimyəvi reaksiyalar zamanı  $Be$  atomunun müəyyən qədər enerji udaraq həyəcanlanması nəticəsində xarici  $ns$  təbəqəsindəki elektronlardan biri ən yaxın  $p$ -təbəqəsinə keçir və atom cütləşməmiş iki dənə valent elektronuna malik olur:  $1s^2 2s^1 2p^1$ . Kimyəvi rabitələr əmələ gələrkən isə bir-birinə ekvivalent olmayan bu valent atom orbitalları  $sp$ -hibridləşmə nəticəsində bir-birinə ekvivalent olan iki dənə hibridləşmiş  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  atom orbitallarına çevrilir. Bu hibridləşmiş atom orbitalları isə, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, maksimal örtmə prinsipinə görə, eyni bir düz xətt boyunca, aralarındakı bucaq  $180^\circ$  olmaqla, yerləşməlidir (şəkil 35.1). Doğrudan da, təcrübələr göstərir ki,  $BeX_2$ ,  $ZnX_2$ ,  $CdX_2$ ,  $HgX_2$  ( $X$ -halogendir) molekulları xətti molekullardır və özü də bu molekullarda metal atomunun halogen atomu ilə əmələ gətiriyi hər iki kimyəvi rabitənin uzunluğu eynidir.

### § 36. Atom orbitallarının hibridləşməsinin ümumi nəzəriyyəsi

Yuxarıda (§§33-35) biz atom orbitallarının  $sp^k$ -hibridləşməsini ( $k=1,2,3$ ) nəzərdən keçirdik. Keçid qrupu elementlərinin atomlarında  $s$ - və  $p$ - elektronlardan başqa  $d$ -elektronlar da mövcuddur və kimyəvi rabitələrin yaranmasında (məsələn, kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsində)  $d$ - elektronlar da iştirak edə bilər. Ona görə də atom orbitallarının ümumi halda  $sp^k d^m$ - hibridləşməsi ( $k=\overline{1,3}$ ;  $m=\overline{1,5}$ ) nəzərdən keçirilməlidir. Başqa sözlə,  $s$ -,  $p$ - və  $d$ -atom orbitallarının bəzilərinin və ya hamısının ( $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ ) xətti kombinasiyasından alınmış

bir-birinə ekvivalent olan bütün mümkün hibridləşmiş valent orbitalları tapılmalıdır. Belə ekvivalent valent orbitalları sistemini qrup nəzəriyyəsi vasitəsilə tapmaq əlverişlidir. Çünki hər bir belə valent orbitalları sistemi özünəməxsus xarakterik simmetriya qrupuna malikdir. Bu funksiyalar sistemi uyğun qrupun ümumi halda gətirilə bilən təsvirinin bazisini təşkil edir və qrupun xarakterlər cədvəlindən istifadə etməklə bu bazis həmin qrupun gətirilə bilməyən təsvirləri ilə ifadə oluna bilər. Atomun  $s$ -,  $p$ - və  $d$ -orbitalları da qrupun təsvirini təşkil edirlər. Hibridləşmiş valent orbitalları sisteminin gətirilə bilməyən təsvirlərinin atom orbitallarının təsvirləri ilə müqayisə edilməsi atom orbitallarının məhz hansı kombinasiyasının lazımı simmetriyaya malik valent orbitalları sisteminə gətirə biləcəyini müəyyən etməyə imkan verir. Bu ümumi proseduramı bir misal üzrə araşdıraq: bir-birinə nəzərən  $120^\circ$  bucaq əmələ gətirməklə bir müstəvi üzərində yerləşən üç ekvivalent rabitələrin yaranması mümkünlüyünü tədqiq edək.

Belə rabitələri əmələ gətirən valent orbitalları sistemi  $D_{3h}$  simmetriya qrupuna mənsubdur. Bu qrup üçün xarakterlər 36.1 cədvəlində verilmişdir. Bu cədvəldə həm də koordinatların və koordinatların uyğun kombinasiyalarının çevrilmə xassələri göstərilmişdir.

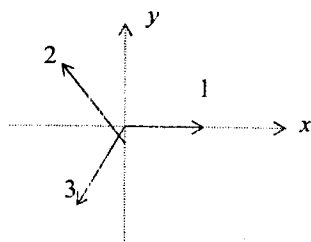
Cədvəl 36.1

Triqonal orbitallar üçün xarakterlər cədvəli

			$I$	$\sigma_h$	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$
$s, d_{z^2}$	$1, x^2 + y^2, z^2$	$A_1'$	1	1	1	1	1	1
		$A_2'$	1	1	1	1	-1	-1
		$A_1''$	1	-1	1	-1	1	-1
$p_z$	$z$	$A_2''$	1	-1	1	-1	-1	1
$\left\{ \begin{array}{l} p_x, p_y \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} x^2 - y^2, xy \\ (x, y) \end{array} \right\}$	$E'$	2	2	-1	-1	0	0

$d_{xz}, d_{yz}$	$(xz, yz)$	$E^n$	2	-2	-1	1	0	0
		$\sigma$	3	3	0	0	1	1
		$\pi$	6	0	0	0	-2	0

Atom orbitalları  $r$ -dən asılı radial hissənin 36.1 cədvəlinin birinci sütunundakı işarələrə uyğun sferik funksiyalara hasilləri kimi götürülməlidir. Ona görə də bu atom orbitalları simmetriya qrupunun əməliyyatları zamanı birinci sütundakı işarələmələrdə olan indekslər (koordinatlar və koordinatların kombinasiyaları) kimi çevriləcəkdir. Məhz buna görə də həmin atom orbitalları baxılan qrupun təsvirləri üçün bazis funksiyaları olurlar. İndi isə hibridləşmiş valent orbitalları çoxluğu üçün çevrilmə xassələrini tədqiq edək. Baxılan hal üçün bu orbitallar sxematik olaraq 36.1 şəklinə göstərilmişdir.



Şəkil 36.1.  $D_{3h}$  simmetriyalı valent orbitalları

I əməliyyatının tətbiqi nəticəsində orbitalların üçü də dəyişməz qalır. Ona görə də  $\sigma$  ilə işarə etdiyimiz bu orbitallar çoxluğuna tətbiq olunan I əməliyyatı üçün təsvirin xarakteri 3-ə bərabər olacaqdır.  $xy$  müstəvisində əks olunma əməliyyatı  $\sigma_h$  nəticəsində orbitallar dəyişməz qalır və bu əməliyyat üçün də təsvirin xarakteri 3-ə bərabər olur.  $z$  oxu ətrafında  $120^\circ$  bucaq qədər dönmə əməliyyatı  $C_3$  orbitalların üçünün də vəziyyətini dəyişdirir və ona görə də bu əməliyyat üçün təsvirin xarakteri sıfır bərabər olur.  $z$  oxu ətrafında  $120^\circ$  bucaq qədər dönmə və sonra  $xy$  müstəvisində əks olunma əməliyyatı  $S_3$  üçün də xarakter sıfır bərabər olur.

$x$  oxu ətrafında  $180^\circ$  bucaq qədər dönmə əməliyyatı  $C_2$  nəticəsində 2 və 3 orbitallarının biri digərinə keçir və 1 orbital dəyişməz qalır: ona görə də  $C_2$  əməliyyatı üçün təsvirin xarakteri 1-ə bərabər olur.  $xz$  müstəvisində əksolunma əməliyyatı  $\sigma_h$  üçün də təsvirin xarakteri,  $C_2$ -ə oxşar olaraq, 1-ə bərabərdir.  $\sigma$  təsvirinin xarakteri 36.1 cədvəlində verilmişdir. (15.1) düsturundan istifadə etməklə göstərmək olar ki, bu gətirilə bilən təsvir aşağıdakı qayda üzrə gətirilə bilməyən təsvirlərə ayrılır:

$$\sigma = A_1' + E' \quad (36.1)$$

Beləliklə, valent orbitalları sistemi  $\sigma$  aşağıdakı kombinasiyaların hər hansı biri vasitəsilə qurula bilər:

$$\sigma = s + p_x + p_y$$

$$\sigma = d_{z^2} + p_x + p_y$$

$$\sigma = s + d_{xy} + d_{x^2-y^2}$$

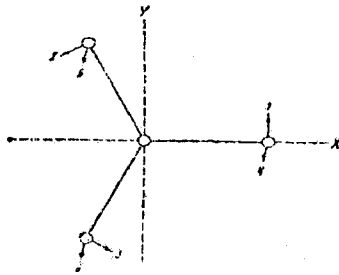
$$\sigma = d_{z^2} + d_{xy} + d_{x^2-y^2}$$

(36.2)

Başqa sözlə, bir-birinə ekvivalent olan üç dənə valent orbitalları sistemini  $sp^2$ ,  $sd^2$ ,  $dp^2$  və  $d^3$  elektron konfigurasiyalarından hər hansı biri vasitəsilə qurmaq mümkündür.

İkiqat rabitənin yaranması mümkünlüyünü də oxşar yolla araşdırmaq olar. Məsələn, etilen molekulunda ikiqat rabitəyə yuxarıda baxılan valent orbitalları (bax: 36.2) vasitəsilə yaranan  $\sigma$ -rabitə ilə oxları  $\sigma$ -rabitənin oxuna perpendikulyar olan orbitallarda yerləşən  $p$ -elektronların qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan  $\pi$  rabitənin məcmusu kimi baxmaq olar. Mərkəzi atomdan və onunla rabitədə olan bir neçə xarici atomdan ibarət olan çoxatomlu molekulda da bu cür rabitələr yarana bilər. Bu halda  $\pi$ -rabitələrin yaranması şərti xarici atomlarda rabitələrin oxlarına perpendikulyar yerləşmiş  $p$ -orbitalların olmasından ibarətdir. Hər bir xarici atomda iki dənə belə  $p$ - orbital mövcud ola bildiyindən, bu  $p$ -orbitalların konfigurasiyası (yerləşməsi) 36.2 şəklindəki kimi oxlarla sxematik

olaraq göstərilə bilər. Burada biz belə hesab edirik ki, 1,2,3 orbitalları  $xy$  müstəvisində yerləşmişlər, 4,5,6 orbitalları isə  $z$  oxuna paralel yönəlmişlər.



Şəkil 36.2.  $D_{3h}$  simmetriya qrupu üçün ikiqat rabitənin əmələ gəlməsi

Bu orbitallar sistemini  $\pi$  ilə işarə edərək, yuxarıda  $\sigma$ -təsvir üçün etdiyimizə oxşar olaraq,  $\pi$  təsvirin xarakterlərini tapaq.

$I$  - bütün orbitallar dəyişmir, xarakter 6-yə bərabərdir;

$\sigma_h$  - 1,2,3 orbitalları dəyişmir, 4,5,6 orbitalları isə öz işarələrini dəyişir, xarakter sıfıra bərabərdir;

$C_3$  - bütün orbitallar öz vəziyyətini dəyişir, xarakter sıfıra bərabərdir;

$S_3$  - bütün orbitallar öz vəziyyətini dəyişir, xarakter sıfıra bərabərdir;

$C_2$  - ( $x$  oxu ətrafında  $180^\circ$  bucaq qədər dönmə) 2,3,5,6 orbitallarının hər birinin vəziyyəti dəyişir, 1 və 4 orbitallarının isə işarəsi dəyişir, xarakter -2-yə bərabərdir;

$\sigma_v$  - ( $xz$  müstəvisində əks olunma) 2,3,5,6 orbitallarının hər biri öz vəziyyətini dəyişir, 4 orbitalı dəyişmir, 1 orbitalının isə işarəsi dəyişir və xarakter sıfıra bərabər olur.

$\pi$  - təsvirin xarakteri 36.1 cədvəlində verilmişdir. Bu gətirilə bilən təsviri (15.1) düsturundan istifadə etməklə gətirilə bilməyən təsvirlərə ayırsaq

$$\pi = A_2' + A_2'' + E' + E'' \quad (36.3)$$

olduğunu alırıq.  $\pi$ -rabitələrin yaranma bilməsi üçün mərkəzi atom xarici atomların  $p$ -orbitalları kimi çevrilə bilən münasib orbitallara malik olmalıdır. Ona görə də mərkəzi atomun (36.3)-dəki gətirilə bilməyən təsvirlərindən birinə mənsub olan ixtiyari orbitalı ikiqat rabitənin yaranmasında istifadə oluna bilər. Deməli,  $\pi$ -rabitələrin yaranması üçün  $A_2''$ -ə mənsub olan  $p$ -orbitalları ( $p_z$ ),  $E''$ -ə mənsub olan  $d$ -orbitallar ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) və  $E'$ -ə mənsub olan, lakin ilkin  $\sigma$ -rabitələrin yaranmasında istifadə olunmayan iki dənə orbital yararlı olacaqdır. İlkin  $\sigma$ -orbitallara ehtimal ki,  $E'$ -ə mənsub olan həm  $p$ -, həm də  $d$ -orbitalların qarışığı daxil olacaqdır. Ona görə də belə orbitalların iştirakı ilə yaranmış  $\pi$ -orbitallar (rabitələr)  $A_2''$ -ə və  $E''$ -ə mənsub olan orbitalların iştirakı ilə yaranmış  $\pi$ -orbitallar (rabitələr) kimi möhkəm olmayacaqdır. Ona görə də  $\pi$ -rabitələri iki qrupa ayırmaq olar:  $\sigma$ -rabitənin yaranmasında istifadə olunmayan gətirilə bilməyən təsvirlərə mənsub olan «möhkəm»  $\pi$ -rabitələr və əks hala uyğun «zəif»  $\pi$ -rabitələr.

İkidən səkkizə qədər xarici atomlarla əhatə olunmuş mərkəzi atom üçün belə hesablamaların nəticələri 36.2 cədvəlində verilmişdir. Bu cədvəlin sütunlarında ardıcıl olaraq koordinasiya ədədi,  $\sigma$ -orbitalların yaranmasında tətbiq olunan elektron konfigurasiyası, bu elektron konfigurasiyasından alınmış rabitələrin yerləşməsi, möhkəm  $\pi$ -rabitələrin və zəif  $\pi$ -rabitələrin yaranması üçün yararlı olan orbitallar göstərilmişdir. İki və hədə çox sayda orbitallardan seçim mümkün olan hallarda «artıq» orbitallar mötərizədə yazılmışdır.

Cədvəl 36.2

Dayanıqlı rabitələrin yerləşməsi və çoxqat rabitələrin mümkünlüyü

I	II	III	IV	V
2	$sp$	Xətti	$p^2 d^2$	--
	$dp$	Xətti	$p^2 d^2$	--
	$p^2$	Bucaq	$d(pd)$	$d(sd)$
	$ds$	Bucaq	$d(pd)$	$p(sd)$
	$d^2$	Bucaq	$d(pd)$	$p spd$



3	$sp^2$ $dp^2$ $ds^2$ $d^3$ $dsp$ $p^3$ $d^2 p$	Müstəvi üçbucaq Müstəvi üçbucaq Müstəvi üçbucaq Müstəvi üçbucaq Müstəvi üzərində qeyri simmetrik Üçbucaqlı piramida Üçbucaqlı piramida	$pd^2$ $pd^2$ $pd^2$ $pd^2$ $pd^2$ -- --	$d^2$ $d^2$ $p^2$ $p^2$ $(pd)d$ $(sd)d^4$ $(sd)p^2 d^2$
4	$sp^3$ $d^3 s$ $dsp^2$ $d^2 p^2$ $d^2 sp$ $dp^3$ $d^3 p$ $d^4$	Tetraedr Tetraedr Müstəvi dördbucaqlı Müstəvi dördbucaqlı Düzgün olmayan tetraedr Düzgün olmayan tetraedr Düzgün olmayan tetraedr Tetraqonal piramida	$d^2$ $d^2$ $d^3 p$ $d^3 p$ -- -- -- $d$	$d^3$ $p^3$ -- -- $d$ $s$ $s$ $(sp)p$
I	II	III	IV	V
5	$dsp^3$ $d^3 sp$ $d^2 sp^2$ $d^4 s$ $d^2 p^3$ $d^4 p$ $d^3 p^2$ $d^3$	Bipiramida Bipiramida Tetraqonal piramida Tetraqonal piramida Tetraqonal piramida Tetraqonal piramida Müstəvi beşbucaqlı Beşbucaqlı piramida	$d^2$ $d^2$ $d$ $d$ $d$ $d$ $pd^2$ --	$d^2$ $p^2$ $pd^2$ $p^3$ $sd^2$ $sd^2$ -- $(sp)p^2$

6	$d^2 sp^3$	Oktaedr	$d^3$	--
	$d^4 sp$	Üçbucaqlı prizma	--	$p^2 d$
	$d^5 p$	Üçbucaqlı prizma	--	$p^2 s$
	$d^3 p^3$	Üçbucaqlı antiprizma	--	$sd$
	$d^3 sp^2$	Qarışıq	--	--
	$d^5 s$	Qarışıq	--	--
	$d^4 p^2$	Qarışıq	--	--
7	$d^3 sp^3$	$ZrF_7^{-3}$	--	$d^2$
	$d^5 sp$	$ZrF_7^{-3}$	--	$p^2$
	$d^4 sp^2$	$TaF_7^{-2}$	--	$dp$
	$d^4 p^3$	$TaF_7^{-2}$	--	$ds$
	$d^5 p^2$	$TaF_7^{-2}$	--	$ps$
8	$d^4 sp^3$	Dodekaedr	$d$	--
	$d^5 p^3$	Antiprizma	--	$s$
	$d^5 sp^2$	Üzdə mərkəzləşmiş prizma	$p$	--

Qeyd etmək lazımdır ki, bu metod ixtiyari verilmiş elektron konfigurasiyası əsasında yaranmış rabitələrin yerləşməsi formasını qabaqcadan bilavasitə tapmağa imkan vermir və yalnız onu göstərir ki, belə yerləşmə mümkündürmü? Əgər bir çox hallarda olduğu kimi, bir elektron konfigurasiyası üçün rabitələrin müxtəlif cür yerləşməsi müəyyən edilmişdirsə, onda bu müxtəlif yerləşmələrin nisbi dayanıqlığı digər metodlarla, məsələn, rabitənin möhkəmliyi üçün Paulinq meyarına (rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətinə) görə və ya bir-biri ilə rabitədə olmayan atomlar arasında itələməni nəzərdən keçirməklə müəyyən edilməlidir.

İndi isə bəzi  $AB_n$  tipli molekulların fəza quruluşunu bir qədər ətraflı nəzərdən keçirək. Məlumdur ki, molekulların fəza quruluşu  $\sigma$ -rabitələrin fəzada yerləşməsi ilə müəyyən olunur. Ümumiyyətlə isə, molekulların fəza quruluşunu lokallaşmış elektron cütləri

nəzəriyyəsinə əsasən müəyyən etmək olar (§31). Bu nəzəriyyəyə görə rabitələrin və mərkəzi atomun ətrafında liqandların yerləşməsi bu atomun elektron cütlərinin (o cümlədən rabitə əmələ gətirməyən, yəni bölünməz elektron cütlərinin) sayı ilə müəyyən olunur. Həm də belə hesab edilir ki, bu elektron cütləri mümkün qədər bir-birindən uzaqda yerləşsin, yəni orbitallar arası qarşılıqlı təsir minimum olsun.

$AB_n$  tipli bəzi molekullar üçün mərkəzi atomun lokallaşmış elektron cütlərinin sayı və fəza quruluşu 36.3 cədvəlində və 36.3 şəklində verilmişdir. Lokallaşmış elektron cütləri nəzəriyyəsinə əsasən göstərmək olar ki,  $CH_4$ ,  $NH_3$  və  $H_2O$  molekulları, uyğun olaraq,  $AB_4$ ,  $AB_3E$  və  $AB_2E_2$  (burada  $E$ -rabitə əmələ gətirməyən elektron cütüdür) tiplərinə mənsubdurlar.  $CH_4$  molekulu mərkəzində karbon atomu yerləşən düzgün tetraedr (şəkil 36.3,a) formasındadır.  $NH_3$  molekulunda tetraedrin təpələrindən biri bölünməz elektron cütünə məxsusdur və ona görə də bu molekul triqonal piramida formasındadır (şəkil 36.3, b).  $H_2O$  molekulunda isə tetraedrin təpələrindən ikisi elektron cütləri tərəfindən tutulmuş və ona görə də bu molekul bucaq ( $V$ -şəkilli) formasındadır (şəkil 36.3, v).

Şəkil 36.3

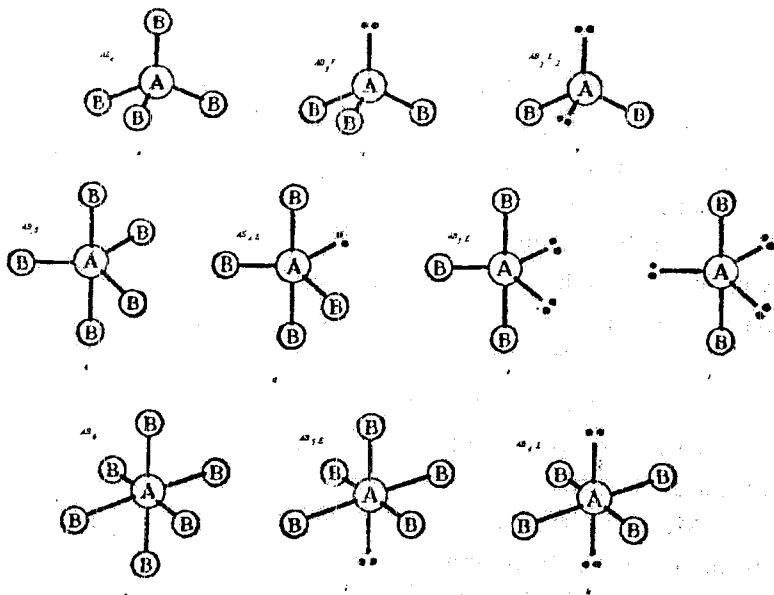
Bəzi  $AB_n$  molekullarında mərkəzi atomun lokallaşmış elektron cütlərinin sayı və molekulun fəza quruluşu

A atomunun $\sigma$ -elektron cütləri				Molekulların həndəsi forması və tərkibi	Misallar
Sayı	Yerləşməsi	Rabitə əmələ gətirən	Bölünməz		
1	2	3	4	5	6
2	Xətti	2	0	Xətti $AB_2$	$BeH_2, BeCl_2$
3	Üçbucaq	3 2	0 1	Müstəvi üçbucaq, $AB_3$ Bucaq, $AB_2E$	$BF_3$ $SnCl_2$
4	Tetraedr.k	4 3 2	0 1 2	Tetraedr. $AB_4$ Triqonal piramida, $AB_3E$ Bucaq, $AB_2E_2$	$CH_4, CCl_4$ $NH_3, NF_3$ $H_2O, F_2O$

5	Triqonal bipiramida	5	0	Triqonal bipiramida, $AB_5$	$PCl_5$
		4	1	Düzgün olmayan tetraedr. $AB_4E$	$SF_4$
		3	2	$T$ -şəkili, $AB_3E_2$	$ClF_3$
		2	3	Xətti, $AB_2E_3$	$XeF_2, IF_2^-$
6	Oktaedr	6	0	Oktaedr, $AB_6$	$SF_6, SiF_6^{2-}$
		5	1	Kvadrat piramida, $AB_5E$	$IF_5, SbF_5^{2-}$
		4	2	Müstəvi kvadrat, $AB_4E_2$	$XeF_4, ICl_4^-$
7	Pentaqonal bipiramida	7	0	Pentaqonal bipiramida, $AB_7$	$IF_7$
		6	1	Düzgün olmayan oktaedr. $AB_6E$	$XeF_6$

Rabitə əmələ gətirən elektron cütü (iki atom arasında lokallaşmışdır) rabitə əmələ gətirməyən (bölünməz) elektron cütünə nisbətən daha az yer tutur. Məhz buna görə də rabitə əmələ gətirməyən elektron cütləri arasında itələmə daha çox, rabitə əmələ gətirən və gətirməyən elektron cütləri arasında bir qədər az, rabitə əmələ gətirən elektron cütləri arasında isə daha az olur. Bu mənada  $CH_4 - NH_3 - H_2O$  sırası boyunca  $HAH$  valent bucaqlarının kiçilməsi ( $109^{\circ}28' - 107,3^{\circ} - 104,5^{\circ}$ ) rabitə əmələ gətirməyən elektron cütlərinin sayının artması ilə izah oluna bilər.

Lokallaşmış elektron cütləri nəzəriyyəindən istifadə etməklə göstərmək olar ki, mərkəzi  $A$  atomunun beş dənə  $\sigma$ -elektron cütü olduqda triqonal bipiramida  $AB_5$  (şəkil 36.3, q), təhrif olunmuş tetraedr (şəkil 36.3, d),  $T$ -formalı  $AB_3E_2$  (şəkil 36.3, e) və xətti formalı  $AB_2E_3$  (şəkil 36.3, j) kimi  $AB_n$  molekulları yarana bilər.



Şəkil 36.3. Mərkəzi atomun rabitə əmələ gətirməyən (bölünməz) elektron cütlərinin ( $E$ ) molekulun fəza quruluşuna təsiri: a- tetraedr; b - triqonal piramida; v – bucaq forması; q – triqonal bipiramida; d – təhrif olunmuş tetraedr; e -T- forma; j – xətti forma; z – oktaedr;

i – tetraqonal piramida; k- kvadrat.

Mərkəzi  $A$  atomunun altı  $\sigma$ -elektron cütü varsa,  $AB_6$ ,  $AB_5E$  və  $AB_4E_2$  tərkibli molekullar əmələ gələ bilər ki, bunlar da, uyğun olaraq, oktaedr (şəkil 36.3, z), tetraqonal piramida (şəkil 36.3, i) və kvadrat (şəkil 36.3. k) formasında olur.

### § 37. Atomun valent halı

Kimyəvi rabitələrin yaranması nəticəsində molekulda atomun halı onun izolə olunmuş əsas halından kəskin fərqlənir. Atomun molekul daxilindəki halına onun valent halı deyilir. Məsələn, karbon atomunun metan ( $CH_4$ ), etilen ( $C_2H_4$ ) və asetilen ( $C_2H_2$ )

molekullarındakı halı, uyğun olaraq, onun birinci, ikinci və üçüncü valent halı adlandırılmışdır.

Atomun valent halı anlayışını ilk dəfə Van-Flek daxil etmişdir.

Misal olaraq,  $CH_4$  molekulunda karbon atomunun valent halını nəzərdən keçirək. Fərz edək ki, hidrogen atomlarının dördünü də metan molekulundan qoparıb uzaqlaşdırmaq və özü də bu zaman  $C-H$  rabitələrinin elektron buludlarının formasını və fəzada yönəlməsini saxlamaq mümkün olmuşdur. Karbon atomunun bu əməliyyat nəticəsində alınmış halı onun metan molekulunda valent halı olacaqdır. Başqa sözlə, bu valent halında karbon atomunun valent orbitalları  $sp^3$ -hibridləşmədən alınmış və fəzada bir-birinə nəzərən tetraedrik bucaqlar altında yönəlmiş hibridləşmiş orbitallar olacaqdır.

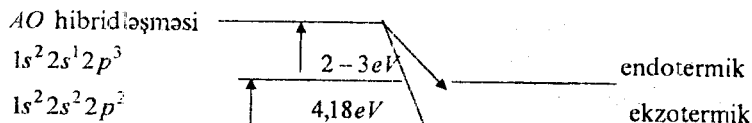
Metan molekulunda kimyəvi rabitələr yaranarkən hidrogen atomları karbon atomuna bir-birindən asılı olmayaraq yaxınlaşır və ona görə də onlarda elektronların spinləri ixtiyari cür yönəlmiş ola bilər. Məhz buna görə də valent halında karbon atomunun valent elektronlarının spinlərinin düzülüşü, izolə olunmuş həyəcanlaşmış karbon atomunda Hund qaydasına görə paralel düzülüştən fərqli olaraq, təsadüfi xarakter daşıya bilər. Elə buna görə də deyirlər ki, atomun valent halı spektroskopik hal olmayıb, hipotetik haldır. Sistemin spektroskopik üsullarla müşahidə oluna bilən stasionar halı spektroskopik hal adlanır.

Atomun valent halının dalğa funksiyası və enerjisi sərbəst atomun xarakteristikalarına əsasən hesablanı bilər. Çoxlu sayda atomların valent hallarının dalğa funksiyaları və enerjiləri Malliken və onun əməkdaşları tərəfindən hesablanmışdır.

Atom kimyəvi rabitələr əmələ gətirərkən əksər hallarda onun izolə olunmuş əsas halının elektron konfigurasiyası dəyişir. Məsələn, karbon atomunun əsas halının elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p^2$  kimidir, yəni əsas halda karbon atomunun valentliyi ikiyə bərabər olmalıdır. Lakin məlumdur ki, özünün bütün üzvü birləşmələrində karbon atomunun valentliyi dördə bərabərdir. Ona görə də, məsələn,

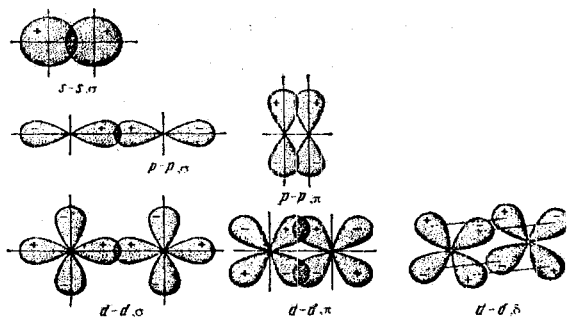
$CH_4$  molekulunda kovalent rabitələrin yaranması üçün karbon atomu elə hala keçməlidir ki, bu halda onun cütləşməmiş spinə malik dörd dənə valent elektronu olsun. Beləliklə, karbon atomu həyəcanlanaraq  $1s^2 2s^1 2p^3$  halına keçməlidir. Müəyyən edilmişdir ki, bunun üçün təqribən  $4,18eV$  həyəcanlaşma enerjisi tələb olunur. Lakin bu həyəcanlaşmış halda valentlik 4-ə bərabər olsa da, atomun valent orbitalları bir-birinə ekvivalent deyildir. Ona görə də bir-birinə ekvivalent olan valent orbitallarının yaranması üçün karbon atomu daha  $2-3eV$  enerji udaraq hibridləşmiş valent orbitallarına malik olan hala keçir və bundan sonra kimyəvi rabitələrin yaranması nəticəsində enerji kəskin azalır. Əgər bu zaman ayrılan enerji udulan enerjiden mütləq qiymətə kiçikdirsə, reaksiya endotermik, böyükdürsə – ekzotermik adlanır.

Yuxarıda deyilənləri sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək mümkündür:



### § 38. $\sigma$ -, $\pi$ - və $\delta$ -rabitələr

Məlumdur ki, atomlarda elektronların müxtəlif hallarına uyğun olan elektron buludlarının forması müxtəlifdir. Ona görə də atomlar arasında kimyəvi rabitələr əmələ gələrkən elektron buludlarının bir-birini örtməsi də müxtəlif olur (§ 31). Elektron buludlarının bir-birini örtməsi qaydasından və kimyəvi rabitənin elektron buludunun simmetriyasından asılı olaraq  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələr yarana bilər (şəkil 38.1).



Şəkil 38.1.  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələr əmələ gələrkən elektron buludlarının bir-birini örtməsi sxemləri

Elektron buludlarının atomları birləşdirən düz xətt boyunca bir-birini örtməsi nəticəsində yaranan və elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malik olan rabitə  $\sigma$ -rabitə adlanır.

Atomları birləşdirən düz xəttin hər iki tərəfində elektron buludlarının bir-birini örtməsi nəticəsində yaranan rabitə  $\pi$ -rabitə adlanır.  $\pi$ -rabitənin elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malik deyildir.

Rabitə əmələ gətirən atomların bir-birinə paralel müstəvilərdə yerləşmiş  $d$ -elektron buludlarının dörd ləçəyinin bir-birini örtməsi nəticəsində yaranan rabitə  $\delta$ -rabitə adlanır.

$\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitə əmələ gətirən elektronların impuls momentinin rabitə xətti üzrə proyeksiyasının modulu, uyğun olaraq,  $\lambda=0,1,2$  qiymətlərini alır.

$\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələr əmələ gətirən elektronlar adətən  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -elektronlar adlandırılır.

Simmetriya xassələrinə əsasən aydın olur ki,  $s$ -orbitallar yalnız  $\sigma$ -rabitələrin,  $p$ -orbitallar həm  $\sigma$ -, həm də  $\pi$ -rabitələrin,  $d$ -orbitallar isə  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələrin yaranmasında iştirak edə bilər.  $f$ -orbitalların bir-birini örtməsi daha mürəkkəb xarakterə malikdir.



$\sigma$ -rabitə əmələ gətirən orbitalların bir-birini maksimum örtməsi atomları birləşdirən düz xətt boyunca baş verir.  $s$ -elektron buludları istisna olmaqla,  $p$ -,  $d$ - və  $f$ -elektron buludları, həm də atom orbitallarının hibridləşməsi nəticəsində alınmış valent orbitallarına uyğun olan elektron buludları fəzada müəyyən istiqamətdə yönəldiyindən onların iştirakı ilə əmələ gələn kimyəvi rabitələr də fəzada istiqamətlənmiş olacaqdır. Məsələn, qantel formasında olan  $p$ -orbitallar atomda bir-birinə perpendikulyar istiqamətdə yerləşdiyindən, onların əmələ gətirdiyi rabitələr arasındakı bucaq da  $90^\circ$  olmalıdır. Bu isə o deməkdir ki,  $\sigma$ -rabitələrin fəzada yerləşməsi baxılan molekulun fəza quruluşunu müəyyən edir.

Beləliklə, kvant mexanikası molekulun fəza quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir və kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir.

### § 39. Bir-, iki- və üçqat rabitələr

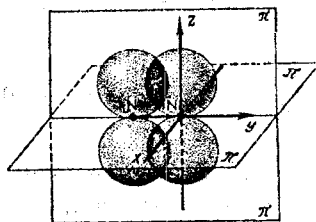
Molekullarda bir-, iki- və üçqat kimyəvi rabitələr yaranır. Əvvəlcədən qeyd etmək lazımdır ki, birqat rabitələr  $\sigma$ -rabitələrdir. İki- və üçqat rabitə isə  $\sigma$ -rabitəyə  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələrin də əlavə olunması sayəsində yaranır.

Misal olaraq,  $N_2$  molekulunda kimyəvi rabitələri nəzərdən keçirmək məqsəduyğundur. Məlumdur ki, azot atomunun  $1s^2 2s^2 2p^3$  əsas halında bir-birinə perpendikulyar yerləşən və  $x, y, z$  oxları boyunca yönələn üç dənə  $p$ - valent orbitalı vardır. Fərz edək ki, iki dənə azot atomu  $z$  oxu boyunca bir-birinə yaxınlaşır. Onda, həmin atomlar bir-birinə kifayət qədər yaxınlaşdıqda onların  $2p_z$ - orbitalları bir-birini örtərək elektron buludu nüvələri birləşdirən düz xəttə nəzərən aksial simmetriyaya malik olan kimyəvi rabitə, yəni  $\sigma$ -rabitə əmələ gətirəcəkdir. Bu zaman azot atomlarının  $2p_x$ - və  $2p_y$ - valent orbitalları da bir-birini yandan örtərək daha iki əlavə rabitə əmələ gətirəcəkdir ki, bu rabitələrdə elektron buludları nüvələri

birləşdirən düz xəttin hər iki tərəfində bir-birini örtəcəkdir. Başqa sözlə, həmin rabitələr  $\pi$ -rabitələr olacaqdır. Beləliklə, azot ( $N_2$ ) molekulunda kimyəvi rabitə üçqatdır. Lakin bu rabitələr eyni deyildir: onlardan biri  $\sigma$ -, digər ikisi isə  $\pi$ -rabitədir.

İndi isə karbon atomunun bəzi birləşmələrində kimyəvi rabitələri nəzərdən keçirək.

39.1 şəklində etan ( $C_2H_6$ ) molekulunun quruluş sxemi göstərilmişdir.



Şəkil 39.1. Etan ( $C_2H_6$ ) molekulunun quruluş sxemi

Bu molekulda hər bir karbon atomunun yaratdığı dörd rabitə atom orbitallarının  $sp^3$ -hibridləşməsindən (§33) alınmış və tetraedrik bucaqlar altında yönəlmiş hibridləşmiş valent orbitalları vasitəsilə yaranır.  $C_2H_6$  molekulunda bütün kimyəvi rabitələr birqatdır, yəni  $\sigma$ -rabitələrdir. Məlumdur ki,  $\sigma$ -rabitənin elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malikdir. Bu isə o deməkdir ki, atomlardan birini rabitə xətti ətrafında ixtiyari bucaq qədər döndərdikdə  $\sigma$ -rabitənin elektron buludunun paylanması dəyişmir, yəni bu zaman  $\sigma$ -rabitə deformasiya olunmur və qırılmaz. Deməli, etan molekulunda  $C-C$  rabitə xətti ətrafında fırlanma mümkündür və etan molekulunun törəmələrində, həm də karbon atomları arasında birqat rabitələr olan digər üzvü birləşmələrdə *cis*- və *trans*-izomerlik (§28) mövcud olmalıdır. Beləliklə, kimyada çoxdan məlum olan bu fakt nəzəri yolla bir daha təsdiq olunur.

Növbəti misal kimi, etilen ( $C_2H_4$ ) molekulunda kimyəvi rabitələri nəzərdən keçirək. Bu molekul əmələ gələrkən karbon

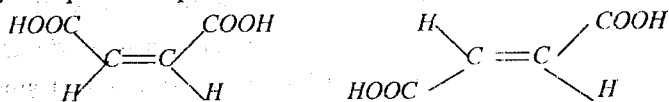
atomlarında  $sp^2$ -hibridləşmə (§34) baş verir. Belə ki, karbon atomunun  $1s^2 2s^1 2p^3$  həyəcanlanmış halında dörd dəne valent orbitalından üçü, yəni bir dəne  $s(2s)$ - və iki dəne  $p$  (məsələn,  $2p_x$  və  $2p_y$ ) –orbital hibridləşmədə iştirak edir, üçüncü  $p$ -orbital (yəni,  $2p_z$ ) isə hibridləşməmiş qalır. Başqa sözlə, etilen molekulunda kimyəvi rabitələr karbon atomlarının (34.10) düsturları ilə təyin olunan valent orbitalları vasitəsilə yaranır.

Məlumdur ki,  $sp^2$ -hibridləşmədən alınmış orbitallar eyni bir müstəvi üzərində bir-birinə nəzərən  $120^\circ$  bucaq altında yönəlməklə yerləşir. Bu orbitallar 3 dəne  $\sigma$ -rabitə, yəni bir dəne  $C-C$  və iki dəne  $C-H$  rabitəsi əmələ gətirir. Təcrübi faktlar göstərir ki, etilen molekulunu doğrudan da müstəvi molekuldur. Karbon atomlarının hibridləşməmiş  $2p_z$ -orbitalları bir-birini yandan örtərək əlavə bir dəne  $C-C$   $\pi$ -rabitəsini əmələ gətirir. Müxtəlif rabitələrdə iştirak edən elektronların bir-birindən mümkün qədər uzaqda yerləşməsinə və maksimal örtmə prinsipinə görə  $\pi$ -rabitə  $\sigma$ -rabitələrin yerləşdiyi müstəviyə perpendikulyar olan müstəvidə yerləşməlidir (bax: şəkil 34.2.).

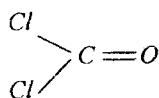
Beləliklə, etilen molekulunda karbon atomları arasındakı ikiqat rabitədə iki rabitə eyni deyildir: onlardan biri  $\sigma$ -, digəri isə  $\pi$ -rabitədir. Üzvi birləşmələrdə ikiqat rabitələrin xüsusiyyəti də məhz bununla izah olunur.  $\pi$ -rabitələrdə elektron buludlarının bir-birini örtməsi  $\sigma$ -rabitələrdəkinə nisbətən azdır və həm də  $\pi$ -rabitədə elektron buludunun sıxlığı çox olan oblast nüvələrdən uzaqda yerləşir. Buna görə də  $\pi$ -rabitə  $\sigma$ -rabitəyə nisbətən zəif olmalıdır. Deməli,  $C=C$  ikiqat rabitəsinin enerjisi  $C-C$  birqat rabitəsinin enerjisindən iki dəfə çox deyildir. Bu isə o deməkdir ki, ikiqat rabitədən iki dəne birqat  $\sigma$ -rabitənin əmələ gəlməsi enerji baxımından əlverişlidir. İkiqat rabitələri olan üzvi birləşmələrin doymamış olması məhz bununla əlaqədardır.

$\sigma$ -rabitədən fərqli olaraq  $\pi$ -rabitənin elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən aksial simmetriyaya malik deyildir. Ona görə də karbon atomlarından birinin rabitə xətti ətrafında müəyyən bucaq

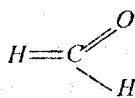
qədər dönməsi elektron buludlarının konfigurasiyasının dəyişməsinə səbəb olur. Məsələn, 34.2 şəklindən görüldüyü kimi,  $90^\circ$  bucaq qədər belə dönmə nəticəsində  $\sigma$ -rabitə dəyişmir,  $\pi$ -rabitə isə qırılır. Lakin  $\pi$ -rabitənin qırılması üçün xeyli enerji tələb olunur və ona görə də  $C_2H_4$  molekulunda  $C-C$  rabitə xətti ətrafında sərbəst fırlanma mövcud olmamalıdır. Etilen molekulunun törəmələrinin *sis*- və *trans*-izomerlərinin mövcud olması məhz bununla izah edilir. Digər tərəfdən molekulda göstərilən energetik təsir güclü olduqda (məsələn, maddənin qızdırılması)  $\pi$ -rabitə qırıla bilər və karbon atomlarından birinin  $C-C$  rabitə xətti ətrafında  $180^\circ$  dönməsindən sonra ikinci dəfə  $\pi$ -rabitə yarana bilər. Bunun da nəticəsində *sis*-izomer *trans*-izomərə çevrilə bilər. Məsələn, *sis*-izomer malein turşusu qızdırıldıqda *trans*-izomərə-fumar turşusuna çevrilir:



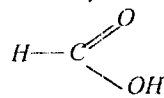
Qeyd edək ki, etilen molekulunun fəza quruluşunu, yəni bu molekulda kimyəvi rabitələrin yönəlməsini müəyyən edən  $sp^2$ -hibridləşmə karbon atomunun digər üç atom və ya qrupla rabitə əmələ gətirdiyi molekularda da baş verir. Məsələn,



karbon xlor  
oksidi (fosgen)



qarışqa aldehidi



qarışqa turşusu

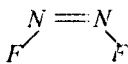
birlişmələrində karbon atomunun əmələ gətirdiyi rabitələr bir müstəvi üzərində yerləşir və onlar arasındakı bucaq  $120^\circ$ -yə yaxındır.

Karbon atomları arasında üçqat rabitə də mümkündür. Belə rabitə, məsələn, asetilen ( $C_2H_2$ ) molekulunda yaranır (§35). Bu halda karbon atomunun  $1s^2 2s^1 2p^3$  həyəcanlanmış halında olan dörd valent orbitalından yalnız ikisi - bir dənə  $2s$  və bir dənə də  $2p$ - (məsələn,  $2p_x$ -) orbital hibridləşmədə ( $sp$ -hibridləşmə) iştirak edir. Digər iki dənə  $2p$ -orbitallar ( $2p_y$  və  $2p_z$ ) isə hibridləşməmiş qalır. Beləliklə,

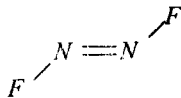
asetilen molekulunda kimyəvi rabitələr karbon atomlarının (35.5) kimi təyin olunan valent orbitalları vasitəsilə yaranır.

Məlumdur ki,  $sp$ -hibridləşmədən alınan  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  hibridləşmiş orbitalları bir düz xətt boyunca, aralarındakı bucaq  $180^\circ$  olmaqla, yönəliirlər. Asetilen molekulunda karbon atomlarının bu hibridləşmiş orbitalları  $C-C$  və  $C-H$   $\sigma$ -rabitələri əmələ gətirirlər. Karbon atomlarının bir-birinə perpendikulyar olan müstəvilərdə yerləşmiş hibridləşməmiş  $2p_y$ - və  $2p_z$ - orbitallarının bir-birini yandan örtməsi sayəsində, əlavə olaraq, daha iki dənə  $C-C$  rabitə yaranır ki, bunlar da  $\pi$ -rabitələrdir (şəkil 35.2). Deməli, asetilen molekulunda karbon atomları arasındakı üçqat rabitənin biri  $\sigma$ -, digər ikisi isə  $\pi$ -rabitədir. Maksimal örtmə prinsipinə əsasən aydın olur ki,  $C_2H_2$  xətti molekul olmalıdır.

Karbon atomlarının üçqat rabitədə iştirak edən valent orbitalları bir-birinə nəzərə alınaraq  $180^\circ$  bucaq altında yönəldiyi üçün, karbon atomları arasında ikiqat rabitələr olan birləşmələrdən fərqli olaraq, karbon atomunun üçqat rabitəli birləşmələri üçün *sis*- və *trans*-izomerlərin olması mümkün deyildir. Lakin, bu o demək deyildir ki, ümumiyyətlə,  $A_2B_2$  tipli molekullar üçün *sis*- və *trans*-izomerlik ola bilməz. Bu, ilk növbədə, kimyəvi rabitənin təbiətindən asılıdır. Məsələn, difordiazin ( $N_2F_2$ ) molekulu üçün iki izomer forma vardır:



*sis* - forma



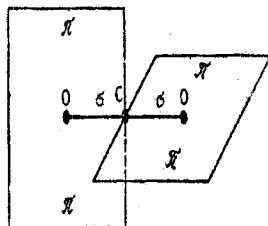
*trans* - forma

Bu molekul qeyri-xəttidir və azot atomları arasında rabitə ikiqatdır; belə rabitə ətrafında isə sərbəst fırlanma mümkün olmur. Məhz bu amillər nəticəsində *sis*- və *trans*-izomerlər mövcud olur.

$sp$ -hibridləşmədən alınmış orbitalların asetilen molekulunda yaratdığı  $C-H$  rabitələri öz xassələrinə görə, doymuş karbohidrogen molekullarında  $sp^3$ -hibridləşmədən alınmış orbitalların yaratdığı  $C-H$  rabitələrindən fərqlənir. Belə ki, asetilen molekulunda

hidrogen atomu metal atomu ilə asanlıqla əvəz oluna bilər. Məsələn, asetileni  $Cu^+$  ionu olan məhlullardan buraxdıqda mis asetilid ( $Cu_2C_2$ ) çöküntüsü alınır.

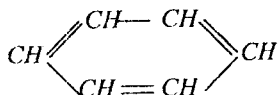
$sp$ -hibridləşmə həm də karbon 2-oksidi ( $CO_2$ ) molekulu yaranarkən baş verir (şəkil 39.2). Belə ki, bu molekulu yaranarkən karbon atomunun  $sp-O=C=O$



Şəkil 39.2.  $CO_2$  molekulu kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsi sxemi

hibridləşmədən alınmış orbitalları oksigen atomlarının orbitalları ilə iki dəfə  $O-C$   $\sigma$ -rabitəsi əmələ gətirir. Karbon atomunun hibridləşməmiş iki orbitalının hər biri isə bir dəfə oksigen atomu ilə  $\pi$ -rabitə əmələ gətirir. Beləliklə, məlum olur ki,  $CO_2$  də xətti molekuldur.

Benzol ( $C_6H_6$ ) molekulu xüsusi növ kimyəvi rabitə mövcuddur:



Belə ki, bu molekulu hər bir karbon atomu üç dəfə qonşu atomlar – bir dəfə hidrogen ( $H$ ) və iki dəfə karbon ( $C$ ) atomu ilə birləşir. Karbon atomunun üç dəfə atomla birləşdiyi hallarda (məsələn, etilen molekulu) olduğu kimi, bu halda da  $sp^2$ -hibridləşmə baş verir. Bu hibridləşmə nəticəsində alınan üç dəfə valent orbitalı üç dəfə  $\sigma$ -rabitə – iki dəfə  $C-C$  və bir dəfə  $C-H$  rabitəsi əmələ gətirir ki, bu rabitələr də bir müstəvi üzərində yerləşir və bir-birinə nəzərən  $120^\circ$  bucaq altında yönəlir. Buradan aydın olur ki, benzol

molekulu düzgün müstəvi altıbucaqlı şəklində olmalıdır. Karbon atomlarının hibridləşməmiş  $2p$ -valent orbitalları isə, etilen ( $C_2H_4$ ) molekulunda olduğu kimi, benzol ( $C_6H_6$ ) molekulunun müstəvisinə perpendikulyar yerləşir. Nəticədə hər bir belə  $2p$ -orbital ilə qonşu karbon atomlarının  $2p$ -orbitalları arasında yan tərəflərdən örtülmə baş verir. Məlumdur ki, iki atomun orbitalları bir-birini örtürsə, elektronlar hər iki atomun yaxınlığında ola bilər.  $C_6H_6$  molekulunda hibridləşməmiş bütün  $2p$ -orbitallar bir-birini örtüyündən bu molekulda hər bir  $2p$ -elektron istənilən karbon atomunun ətrafında ola bilər. Başqa sözlə, benzol molekulunda  $\pi$ -rabitələr bütün karbon atomları arasında eynidir. Ona görə də, benzol molekulunda  $\pi$ -rabitə əmələ gətirən üç elektron cütündən hər hansı bir cütün məhz hansı karbon atomlarına aid olduğunu müəyyən etmək mümkün deyildir, yəni benzol molekulunda  $\pi$ -rabitələr lokallaşmamışlar. Bu o deməkdir ki, çox aşağı temperaturlarda metallarda baş verən ifrat keçiricilik zamanı olduğu kimi, benzol molekulunda  $\pi$ -elektronlar karbon atomlarının yaratdığı həlqə boyunca heç bir müqavimətə rast gəlmədən, hərəkət edirlər.

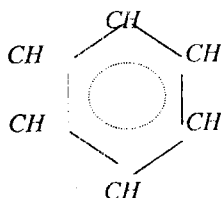
Benzolun törəmələrinin də bir çox xassələri  $\pi$ -elektronların lokallaşmaması ilə izah olunur.  $C_6H_6$  molekulunda hidrogen atomlarından birinin hər hansı qrupla əvəz edilməsi nəticəsində həmin qrup digər əvəzedicinin orto-, meta- və para- vəziyyətlərindən hər hansı birində yerləşməsinə güclü təsir edir. Aromatik birləşmələrdə bir neçə funksional qrupun bir-birinə təsiri də böyükdür. Bütün bunlar karbon atomlarından hər hansı birinin yaxınlığında elektron buludunun həyəcanlanması bütün benzol həlqəsi boyunca yayılması ilə izah olunur. Bir sıra sərbəst radikallar məhz elektronların lokallaşmaması sayəsində dayanıqlı olurlar.

$C_6H_6$  molekulunda  $\pi$ -rabitələr lokallaşmamış olduğuna görə ikiqat rabitələrdən istifadə etməklə benzol molekulunu üçün yazılan quruluş düsturları (§10) bu molekulun real elektron quruluşunu əks etdirmir. Belə ki, benzol molekulunun həqiqi elektron quruluşu



kimi limit quruluşlarının «toplanması» nəticəsində alınə bilər (§10). Başqa sözlə, benzol molekulu üçün bu quruluş sxemlərinin hər hansı birini götürmək düz deyildir, çünki həmin sxemlər yalnız mümkün olan limit hallarıdır. Rezonans nəzəriyyəsinə görə molekulun real mövcud olan quruluşunun dalğa funksiyası bu limit hallarının dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində götürülməlidir (§10).

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq benzol molekulunu



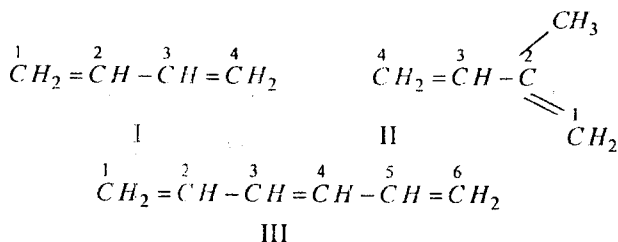
kimi yazmaq həqiqətə daha çox uyğundur. Belə yazılış zamanı  $\pi$ -elektron cütlərinin bütün karbon atomları arasında bərabər paylanması nəzərə alınır və bu, qırıq dairəvi xətlə göstərilir. Başqa sözlə, qırıq dairəvi xətt lokallaşmamış  $\pi$ -rabitələri göstərir.

Qeyd edək ki, benzol molekulunda ikiqat rabitələrin lokallaşmadığını və onun quruluşu üçün yuxarıda göstərilən sxemdən istifadə edilməsini kimyəvi rabitənin kvant nəzəriyyəsi yaranmamışdan xeyli əvvəl, 1899-cu ildə alman alimi Tile göstərmişdir.

Deyilənlərdən aydın olur ki, benzol molekulunda karbon atomları arasındakı rabitələr birqat və ikiqat rabitələr arasında aralıq mövqe tutur və özünəməxsusluq da elə bundan ibarətdir. Belə ki, benzol molekulunda C—C rabitəsinin uzunluğu ( $1,40 \text{ \AA}$ ) etandakı bir qat C—C rabitəsinin uzunluğundan ( $1,54 \text{ \AA}$ ) kiçik, etilendəki ikiqat C=C rabitəsinin uzunluğundan ( $1,33 \text{ \AA}$ ) isə böyükdür.



Lokallaşmamış  $\pi$ -rabitələrin əmələ gəlməsi yalnız benzol üçün deyil, karbon atomları zəncirində hər birində  $\sigma$ -rabitədə iştirak etməyən bir dənə  $2p$ -elektronu olan bir neçə karbon atomu yerləşən bir çox üzvü molekul üçün də xarakterikdir. Belə molekulara misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:



I – butadien 1,3(divinil);

II – 2-metilbutadien 1,3 (izopren);

III – 1,3,5 heksatrien.

Bu molekularda ikiqat və birqat rabitələr növbələşir, yəni adətən deyildiyi kimi, qoşulmuş ikiqat rabitələr sistemi mövcuddur. Benzol molekulunda olduğu kimi, belə rabitələr sistemində bütün karbon atomlarının hibridləşməmiş  $2p$ -elektronlarının buludları bir-birini örtür və həmin elektronlar bu atomlardan təşkil olunmuş zəncir boyunca sərbəst hərəkət edə bilər. Qoşulmuş ikiqat rabitələr sistemində  $\pi$ -elektronların belə hərəkəti zərrəciyin birölcülü potensial çuxurda hərəkətinə oxşardır. Məhz buna görə də qoşulmuş ikiqat rabitələri olan molekulaların spektrlərinin hesablanması birölcülü potensial çuxurda zərrəciyin hərəkəti kimi sadə kvantmexaniki məsələnin həllinə gətirilə bilər.

#### § 40. Kimyəvi rabitələrin uzunluğu

Kimyəvi rabitənin uzunluğu dedikdə baxılan birləşmədə bir-biri ilə bu kimyəvi rabitəni əmələ gətirən iki atomun nüvələrinin tarazlıq vəziyyətləri arasındakı məsafə nəzərdə tutulur.

Kimyəvi rabitələrin uzunluğunu kifayət qədər dəqiq təyin etmək üçün elektronografiya, rentgen quruluş təhlil, molekulyar spektroskopiya və s. kimi müxtəlif fiziki tədqiqat üsullarından istifadə edilir.

$A-B$  kimyəvi rabitəsinin  $d$  uzunluğunu qiymətləndirmək üçün

$$d_{A-B} = \frac{1}{2}(d_{A-A} + d_{B-B}) \quad (40.1)$$

düsturundan istifadə etmək olar. Məsələn, müəyyən edilmişdir ki,  $H_2$  molekulunda  $d_{H-H} = 0,74 \overset{0}{A}$ ,  $O_2$  molekulunda isə  $d_{O-O} = 1,21 \overset{0}{A}$ , -dir. Onda  $H_2O$  molekulunda  $O-H$  rabitəsinin uzunluğu üçün (40.1) düsturuna əsasən

$$d_{O-H} = \frac{1}{2}(1,21 + 0,74) \approx 0,98 \overset{0}{A}$$

tapırıq ki, bu da su molekulunda  $O-H$  rabitəsinin uzunluğu üçün tapılmış  $0,96 \overset{0}{A}$  qiymətinə yaxşı uyğun gəlir.

Qeyd edək ki, kimyəvi elementlərin atom və ion radiuslarının dövrü sistemə görə qanunauyğun dəyişməsi nüvələrarası  $d$  məsafəsinin qanunauyğun şəkildə dəyişməsi ilə əlaqədardır.

Təcrübi faktların təhlili göstərir ki, valent halı (§37) dəyişmədikdə verilmiş rabitə növü üçün rabitənin uzunluğu müxtəlif birləşmələrdə, praktik olaraq, sabit qalır. Məsələn, alifatik birləşmələrdə  $C-C$  rabitəsinin uzunluğu  $d_{C-C} = 1,54 - 1,58 \overset{0}{A}$ , atomatik birləşmələrdə isə  $1,39 - 1,42 \overset{0}{A}$  intervalında qiymətlər alır. İki- və üçqat rabitələrin uzunluğu isə kiçik olur ki, bu da həmin rabitələrin daha möhkəm olmasını göstərir. Belə ki,  $d_{C-C} = 1,54 \overset{0}{A}$  olduğu halda  $d_{C=C} = 1,34 \overset{0}{A}$  və  $d_{C \equiv C} = 1,20 \overset{0}{A}$  olur.

İkiatomlu molekulların yalnız çox az bir qismi üçün nüvələrarası məsafənin təcrübi qiymətləri məlumdur. 40.1- 40.5 cədvəllərində ikiatomlu  $A_2$  molekulları, qaz halında olan hibridlərin  $AH$  və halogenlərin  $AX$  molekulları üçün onların əsas halında nüvələrarası məsafənin qiymətləri verilmişdir.

Qeyd edək ki, molekulların kvant mexaniki hesablanması metodları, prinsipcə, istənilən molekul üçün kimyəvi rabitələrin uzunluğunu, heç bir təcürbi fakta müraciət etmədən təyin etməyə imkan verir. Lakin belə hesablamaların aparılması böyük riyazi və hesablama çətinlikləri ilə əlaqədar olur.

Cədvəl 40.1

$A_2$  tipli bəzi ikiatomlu molekullar üçün nüvələrarası  $d$  məsafəsi  $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$

Molekul	$H_2$	$Li_2$	$B_2$	$C_2$	$N_2$	$O_2$	$F_2$
$d$	0,741	2,67	1,590	1,242	1,098	1,207	1,417
Molekul	$Na_2$	$Al_2$	$Si_2$	$P_2$	$S_2$	$Cl_2$	
$d$	3,08	2,560	2,252	1,894	1,889	1,988	
Molekul	$K_2$	$Ga_2$	$Ge_2$	$As_2$	$Se_2$	$Br_2$	
$d$	3,92	--	--	2,288	2,166	2,281	
Molekul	$Rb_2$	$In_2$	$Sn_2$	$Sb_2$	$Te_2$	$I_2$	
$d$	--	--	--	2,21	2,557	2,667	
Molekul	$Cs_2$	$Tl_2$	$Pb_2$	$Bi_2$	$Po_2$	$At_2$	
$d$	--	--	--	--	--	--	

Cədvəl 40.2

$AH$  hidridlərinin molekulları üçün nüvələrarası  $d$  məsafəsi  $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$

Molekul	$LiH$	$BeH$	$BH$	$CH$	$NH$	$OH$	$FH$
$d$	1,595	1,297	1,236	1,120	1,038	0,971	0,917
Molekul	$NaH$	$MgH$	$AlH$	$SiH$	$PH$	$SH$	$ClH$
$d$	1,887	1,730	1,648	1,520	1,433	--	1,275
Molekul	$KH$	$CaH$	$GaH$	$GeH$	$AsH$	$SeH$	$BrH$
$d$	2,24	2,002	1,66	1,588	1,535	--	1,415
Molekul	$RbH$	$SrH$	$InH$	$SnH$	$SbH$	$TeH$	$JH$
$d$	2,367	2,146	1,891	1,770	--	--	1,609
Molekul	$CsH$	$BaH$	$TlH$	$PbH$	$BiH$	$PoH$	$AtH$
$d$	2,494	2,231	1,866	1,839	1,805	--	--
Molekul	$CuH$	$ZnH$	$AgH$	$CdH$	$AuH$	$HgH$	
$d$	1,463	1,595	1,618	1,762	1,524	1,740	--

Cədvəl 40.3

 $A^I X$  halogen molekulları üçün nüvələrarası  $d$  məsafəsi  $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$ 

$A \backslash X$	$F$	$Cl$	$Br$	$J$
$H$	0,917	1,275	1,415	1,609
$Li$	1,564	2,021	2,170	2,392
$Na$	1,926	2,361	2,502	2,711
$K$	2,172	2,667	2,821	3,048
$Rb$	2,270	2,787	2,945	3,177
$Cs$	2,345	2,906	3,072	3,315

Cədvəl 40.4

 $A^{III} X$  halogen molekulları üçün nüvələrarası  $d$  məsafəsi  $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$ 

$A \backslash X$	$F$	$Cl$	$Br$	$J$
$B$	1,262	1,716	1,890	2,100
$Al$	1,654	2,130	2,296	2,530
$Ga$	1,775	2,202	2,353	2,575
$In$	1,985	2,401	2,543	2,754
$Tl$	2,084	2,485	2,618	2,814

Cədvəl 40.5

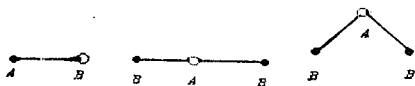
 $XY$  dihalogen molekulları üçün nüvələrarası  $d$  məsafəsi  $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$ 

$Y \backslash X$	$F$	$Cl$	$Br$	$J$
$F$	1,417	1,628	1,759	1,908
$Cl$		1,988	2,318	2,321
$Br$			2,281	2,485
$J$				2,677

## § 41. Valent bucaqları

Bir-biri ilə kimyəvi rabitə əmələ gətirən atomların nüvələrini birləşdirən düz xətt parçaları (rabitə xətləri) arasındakı bucaqlar valent bucaqları adlanır. Valent bucaqlarının qiyməti atomların növündən və rabitənin xarakterindən asılıdır.  $A_2$  və  $AB$  ikiatomlu molekulları sxematik olaraq  $A-A$  və  $A-B$  kimi göstərilə bildiyi halda, üç-, dörd- və daha çox atomdan ibarət olan çoxatomlu molekullar üçün müxtəlif konfigurasiyalar mümkündür.

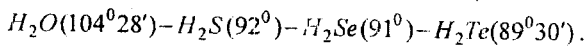
İkiatomlu molekullar yalnız xətti, üçatomlu molekulları isə həm xətti, həm də qeyri-xətti formada ola bilər (şəkil 41.1):



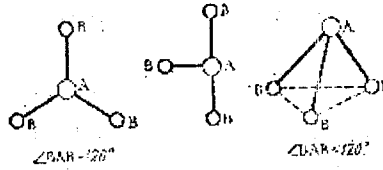
Şəkil 41.1. İki- və üçatomlu molekulların fəza quruluşu

Xətti üçatomlu molekullara misal olaraq II qrupun bəzi atomları daxil olan molekulları (məsələn,  $BeCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $CdJ_2$ ) və digər molekullar ( $CO_2$ ,  $CS_2$ ) göstərmək olar; rabitələrin uzunluğu eyni olmayan üçatomlu molekullar da (məsələn,  $HCN$ ) belə konfigurasiyaya malik olur. Xətti olmayan üçatomlu molekullara misal olaraq isə VI qrupun  $p$ -elementlərinin bir çox birləşmələrini (məsələn,  $H_2O$ ,  $SO_2$  və s.) göstərmək olar.

Oxşar üçatomlu molekullar sırası boyunca  $BAB$  rabitə bucağı qanunauyğun şəkildə dəyişir. Məsələn,

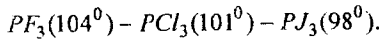
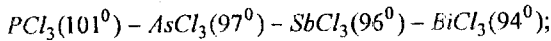
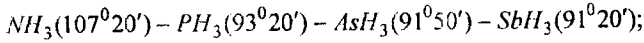


Dördatomlu  $AB_3$  molekulu müstəvi,  $T$ -şəkilli və üç bucaqlı piramida formasında ola bilər (şəkil 41.2). Adətən III qrup elementlərinin birləşmələri (məsələn,  $BH_3$ ,  $BCl_3$ ,  $AlBr_3$ ) və bəzi ionlar ( $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) müstəvi formasında olur.  $T$ -şəkilli molekullara misal olaraq  $ClF_3$  molekulu göstərmək olar.

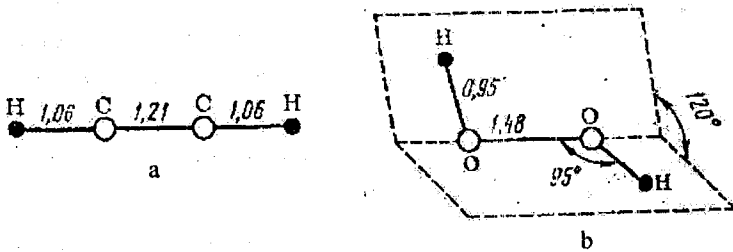


Şəkil 41.2.  $AB_3$  molekulunun quruluş variantları

Dörd atomlu molekullar əksər hallarda müstəvi olmayan formaya malik olurlar. Belə ki, V qrupun  $p$ -elementlərinin birləşmələri ( $NH_3, PCl_3$  və s.) üçbucaqlı piramida formasında olur və bu molekullarda da valent bucaqlarının qanunauyğun dəyişməsi baş verir. Məsələn,



Qeyd edək ki, dördatomlu molekullarda valent bucaqları digər başqa qiymətlər də ala bilər. Misal olaraq asetilen ( $C_2H_2$ ) və hidrogen peroksid ( $H_2O_2$ ) molekullarını göstərmək olar (şəkil 41.3)



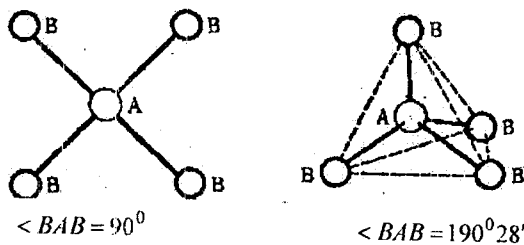
Şəkil 41.3. a) asetilen, b) hidrogen peroksid molekullarının fəza quruluşu

(rabitə xətləri üzərində rabitənin uzunluğu  $\binom{0}{A}$ )

göstərilmişdir)

Beşatomlu  $AB_4$  molekulları nadir hallarda müstəvi kvadrat, əksər hallarda isə tetraedr formasında olur və  $A$  atomu kvadratin və

ya tetraedrin mərkəzində yerləşir (şəkil 41.4). Məsələn,  $(PdCl_4)^{2-}$  ionu müstəvi kvadrat



Şəkil 41.4.  $AB_4$  molekulunun quruluş variantları

şəklindədir. IV qrupun  $p$ -elementlərinin və xüsusilə də karbon atomunun birləşmələri üçün  $AB_4$  molekulalarının tetraedrik forması xarakterikdir.  $(SO_4)^{2-}$  ionu da belə formaya malikdir.

Ümumiyyətlə, hər bir molekulun fəza quruluşu bu molekulda elektron buludunun paylanma xarakteri ilə müəyyən olunur və prinsip etibarilə kvant mexaniki metodlardan istifadə etməklə təyin oluna bilər. Bu fəslin əvvəlində atom orbitallarının hibridləşməsini nəzərdən keçirərkən bu məsələ müzakirə edilmişdir.

Aydındır ki, müxtəlif birləşmələrdə eyni bir atom üçün valent bucaqları müxtəlif ola bilər.

Valent bucaqlarını təcrübədə təyin etmək üçün elektronografiya, rentgenoqrafiya, molekulyar spektroskopiya metodlarından, dipol momentlərinin qiymətlərindən istifadə olunur. Kvantmexaniki metodlar vasitəsilə valent bucaqlarını sırf nəzəri olaraq da hesablamaq prinsipcə mümkündür.

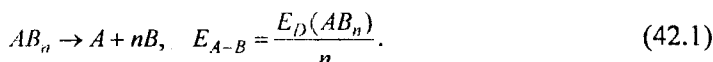
## § 42. Kimyəvi rabitənin möhkəmliyi

Kimyəvi rabitənin möhkəmliyini onu qurmaq üçün tələb olunan qüvvə və ya sərf olunan enerji ilə xarakterizə etmək olar. Aydındır ki, bu xarakteristikalar eyni mənalı deyildirlər. Biz rabitənin möhkəmliyini xarakterizə etmək üçün enerji anlayışından

istifadə edəcəyik. Kimyəvi rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerji (rabitənin dissosiasiya enerjisi) həmişə müsbət işarəlidir. Rabitənin əmələ gəlməsi enerjisi isə həmin rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerjiyə qiymətə bərabər və işarəcə mənfidir.

İkiatomlu molekullar üçün rabitə enerjisi elə onların dissosiasiya enerjisinə bərabərdir. Məsələn,  $H_2$ ,  $N_2$  və  $F_2$  molekulları üçün həmin kəmiyyət, uyğun olaraq, 435, 940 və 159  $kC/mol$ -dur.

Eyni növ kimyəvi rabitələri olan çoxatomlu molekullar, məsələn,  $AB_n$  tipli molekullar üçün  $A-B$  rabitəsinin orta enerjisi həmin molekul əmələ gələrkən ayrılan enerjinin (və ya həmin molekulun ayrı-ayrı atomlara parçalanması üçün lazım olan dissosiasiya enerjisinin)  $\frac{1}{n}$  hissəsinə bərabərdir:



Məsələn, metan molekulunun



dissosiasiyası zamanı udulan enerji  $E_D(CH_4) = 397 \frac{kcal}{mol}$  olduğundan, bu molekuldakı dörd dəfə  $C-H$  rabitəsinin hər birinin orta enerjisi

$$E_{C-H} = \frac{397}{4} \approx 99 \frac{kcal}{mol} \quad (42.3)$$

olar.

Digər misala baxaq. Məlumdur ki,



prosesi zamanı  $E_D(H_2O) = 924 \frac{kC}{mol}$  qədər enerji udulur. Lakin su molekulunda hər iki  $O-H$  rabitəsi bir-birinə ekvivalent olduğundan bu rabitənin orta enerjisi

$$E_{O-H} = \frac{E_D(H_2O)}{2} = 462 \frac{kC}{mol} \quad (42.5)$$

olar. (Qeyd edək ki,  $1kcal = 4,19C$  və  $1kcal = 4,19kC$  olduğunu bilərək enerjinin  $kcal/mol$  vahidləri ilə verilən kəmiyyətləri həmişə bir-biri ilə ifadə etmək olar).



Fərz edək ki,  $AB_n$  molekulunda  $B$  atomları növbə ilə ardıcıl olaraq qoparılır. Molekulun belə dissosiasiyası zamanı onun nüvə və elektron konfigurasiyası və deməli, bu molekula daxil olan atomların qarşılıqlı təsirinin enerjisi dəyişir. Məsələn,  $CH_4$  molekulunda  $\angle HCH$  valent bucaqları  $109^{\circ}28'$  olduğu halda  $CH_3$  birləşməsində həmin bucaqlar təqribən  $120^{\circ}$  olur və metan molekulundakı  $CH_3$  tetraedrik qrupu müstəvi metil radikalına çevrilir. Ona görə də  $AB_n$  molekulundan  $B$  atomlarının növbə ilə ardıcıl qoparılması üçün tələb olunan enerjilər eyni olmur. Əgər molekulda bir kimyəvi rabitənin qırılması digər rabitənin zəifləməsinə səbəb olursa, onda növbəti rabitənin qırılması üçün az enerji tələb olunur. Məsələn,  $H_2O$  molekulunda birinci hidrogen atomunu qoparmaq üçün  $118 \text{ kkal/mol}$  enerji sərf olunduğu halda, ikinci hidrogen atomunu qoparanda lazım olan enerji  $102 \text{ kkal/mol}$  olur (bu  $102 \text{ kkal/mol}$  həm də  $OH$  radikalının möhkəmliyini xarakterizə edir). Əgər molekulda bir kimyəvi rabitənin qırılması nəticəsində digər rabitə möhkəmlənirsə, onda növbəti rabitəni qırmaq üçün daha çox enerji tələb olunur. Məsələn, alüminium xlorid ( $AlCl_3$ ) molekulundan xlor atomlarını növbə ilə ardıcıl qoparmaq üçün tələb olunan enerjilər, uyğun olaraq, 91,95 və  $119 \text{ kkal/mol}$ -dur.

Qeyd edək ki, bəzi hallarda yuxarıda göstərilən qanunauyğunluqlar pozulur və daha mürəkkəb olur. Məsələn,  $CH_4$  molekulundan hidrogen atomlarının növbə ilə ardıcıl olaraq qoparılması zamanı, uyğun olaraq, 102, 88, 124 və  $80 \text{ kkal/mol}$  enerjiləri tələb olunur. Lakin istənilən maddə üçün bu enerjilərin orta qiyməti rabitənin enerjisinin ümumiyyətlə orta qiymətinə bərabər olur. Məsələn, metan molekulu üçün

$$E_{C-H} = \frac{1}{4}(102 + 88 + 124 + 80) = 99 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} \quad (42.6)$$

alırıq ki, bu da (42.3) qiymətinə bərabərdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, atomların növbə ilə ardıcıl olaraq qoparılması üçün lazım olan enerjilər çox az miqdarda molekullar üçün məlumdur.

Əgər molekulda müxtəlif atomların sayı ikidən çoxdursa, vəni molekul  $AB_n$  tipli deyilsə, onda rabitənin orta enerjisi anlayışı rabitənin dissosiasiya (qırılma) enerjisi anlayışı ilə eyniləşdirilə bilməz. Bundan daşqa, əgər molekuldakı kimyəvi rabitələr müxtəlifdirsə, birinci yaxınlaşmada onların hər biri üçün müəyyən  $E$  enerjisi yazmaq olar. Bu isə molekulun atomlardan əmələ gəlməsi enerjisini hesablamağa imkan verir. Məsələn, pentan molekulunun ( $C_5H_{12}$ ) karbon və hidrogen atomlarından əmələ gəlməsi enerjisi

$$E_{C_5H_{12}} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H} \quad (42.7)$$

ifadəsi ilə hesablana bilər. Lakin bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, belə metod bir çox hallarda molekulun əmələ gəlməsi enerjisini yalnız qiymətləndirməyə imkan verir. Məsələn, bu metoddan istifadə etdikdə baxılan molekulun bütün izomerləri üçün, təcrübi faktlardan fərqli olaraq, əmələ gəlmə enerjisi eyni alınır.

42.1 cədvəlində bəzi kimyəvi rabitələrin enerjiləri verilmişdir. Bu cədvəldən həmin enerjilərin dövrü sistemdə müəyyən qanunauyğunluqla dəyişməsi görünür. Məsələn,  $X$  sırası boyunca  $C-X$  rabitəsinin enerjisinin azalması karbon və halogen atomlarının nüvələri arasındakı məsafənin artması nəticəsində rabitənin zəifləməsi ilə əlaqədardır.  $C-F$  rabitəsinin möhkəmliyinin çox olması göstərir ki, karbohidrogenlərin ftorlu törəmələri, xüsusi halda perftoralkanlar kimyəvi cəhətdən təsirsiz olmalıdır.

Cədvəl 42.1

## Kimyəvi rabitənin uzunluğu və enerjisi

Rabitə	Birləşmə	Rabitənin uzunluğu $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$	Rabitənin enerjisi ( <i>kkal/mol</i> )
$C-H$	Doymuş karbohidrogenlər	1,095	98,7

$C - F$	$CH_3F$	1,381	116,3
$C - Cl$	$CCl_4, CHCl_3$	1,767	75,8
$C - Br$	Sonlu karbohidrogenlərin bromlu törəmələri	1,94	63,8
$C - J$	Sonlu karbohidrogenlərin yodlu törəmələri	2,14	47,2
$C - C$	Doymuş karbohidrogenlər	1,54	79,3
$C \cdots C$	Benzol	1,40	116,4
$C = C$	Etilen və onun törəmələri	1,34	140,5
$C \equiv C$	Asetilenli karbohidrogenlər	1,20	196,7
$C = O$	$CO_2$	1,16	191,1
$H - H$	$H_2$	0,741	103,3
$O - H$	$H_2O$	0,958	110,1
$O - H$	Spirtlər	0,96	104,7
$O - O$	$H_2O_2$	1,48	33,3
$O - O$	$O_2$	1,207	118
$S - H$	$H_2S$	1,346	86,8
$C = O$	$SO_2$	1,432	125,9
$N - H$	$NH_3$ , aminlər	1,008	92
$N \cdots O$	$NO$	1,151	149,4
$As - H$	$AsH_3$	1,519	47,5

Bu fakt təcrübədə təsdiq olunur. Müəyyən sıra boyunca rabitənin enerjisinin artması isə onun möhkəmliyinin artması və deməli, nüvələrarası məsafənin kiçilməsi deməkdir. Eyni atomlar arasında birqat rabitədən iki- və üçqat rabitələrə keçid zamanı rabitənin enerjisi artır. Lakin bu artım düz mütənəsb olaraq baş vermir. Belə

ki, ikiqat rabitənin enerjisi birqat rabitənin enerjisindən iki dəfə, üçqat rabitənin enerjisi isə üç dəfə çox olmur (§35).

Qeyd edək ki, üzvi birləşmələr üçün rabitələrin  $E$  enerjisinin göstərilən qiymətləri qeyri-üzvi birləşmələr üçün olan qiymətlərə nisbətən daha dəqiqdir. Bu, onunla əlaqədardır ki, üzvi birləşmələrdə müxtəlif rabitələr az saydadır və külli miqdarda üzvi birləşmələrin molekulları ətraflı öyrənilmişdir. Qeyri-üzvi birləşmələrdə isə, əksinə, müxtəlif rabitələr çoxlu saydadır və az sayda qeyri-üzvi birləşmələrin molekulları haqqında təcrübi materiallar vardır.

Kimyəvi rabitələrin enerjilərini təyin etmək üçün müxtəlif proseslərin enerji effektlərinin ölçülməsindən, spektrlərin təhlilindən və s. istifadə edilir.

Qeyd edək ki, müəyyən prosesin enerjisini və baxılan rabitədən başqa bütün digər rabitələrin enerjisini bilərək bu rabitənin də enerjisini hesablamaq olar. Məsələn, hidrogenin yanması reaksiyası



zamanı  $115,6 \text{ kkal/mol}$  istilik ayrılır. Fərz edək ki, bu yanma prosesi aşağıdakı kimi baş verir: əvvəlcə  $H_2$  və  $O_2$  molekullarında  $H-H$  və  $O-O$  rabitələri qırılır və alınan  $H$  və  $O$  atomları sonra birləşərək iki dənə  $O-H$  rabitəsi olan  $H_2O$  molekulları əmələ gətirir. Onda enerjinin saxlanması qanununa görə

$$2E_{H-H} + E_{O-O} - 4E_{O-H} = -115,6 \quad (42.9)$$

yaza bilərik. Buradan isə, iki rabitənin enerjisini bilərək, üçüncü rabitənin enerjisini tapmaq olar. Məsələn,

$$E_{O-H} = \frac{1}{4}(2E_{H-H} + E_{O-O} + 115,6) \quad (42.10)$$

42.1 cədvəlindən  $E_{H-H} = 103,3 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$  və  $E_{O-O} = 118 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$  olduğunu bilərək

$$E_{O-H} = 110,1 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} \text{ olduğunu tapırıq.}$$

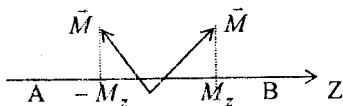
Molekulun atomlardan əmələ gəlməsi enerjisi kimyəvi rabitələrin enerjiləri cəminə əks işarə ilə bərabərdir. Bu zaman belə hesab olunur ki, molekul və onun dissosiasiyasından alınan atomlar

əsas halda yerləşir, mütləq sıfır temperaturundadırlar və ideal qazın xassələrinə malikdirlər. Lakin məlumdur ki, kimyəvi reaksiyalarda atomlar həyəcanlanmış halda iştirak edirlər və bu reaksiyalar yüksək təzyiqlə və temperaturlarda baş verir. Təzyiqlə və temperaturun dəyişməsi rabitə enerjisinə az təsir edir. Belə ki,  $T = 0K$  və  $T = 298K$  temperaturlarında  $E_{rab}$  enerjisinin qiymətləri arasındakı fərq  $1kcal/mol$ -dan çox olmur. Məhz buna görə də 42.1 cədvəlində  $E_{rab}$  üçün verilən qiymətlər  $p = 1atm$  təzyiqlə və  $t = 25^{\circ}S$  temperatur üçündür. Lakin həyəcanlanmış hallara keçid isə böyük enerji dəyişmələri ilə əlaqədar olur.

## VII FƏSİL MOLEKULLARIN TERMLƏRİ

### § 43. İkiatomlu molekullarda elektronların halları

İkiatomlu molekullarda nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahə, yəni elektronların hərəkət etdiyi xarici sahə nüvələrdən keçən oxu nəzərən (adətən bu,  $z$  oxu adlanır) aksial simmetriyaya malikdir. Klassik fizikadan məlumdur ki, müəyyən oxu nəzərən aksial simmetriyaya malik olan xarici sahədə hərəkət edən hissəciyin impuls momentinin həmin ox üzrə proyeksiyası saxlanır. Bu müddəa kvant mexanikasında da doğrudur. Ona görə də ikiatomlu molekulların hər bir molekulyar orbitalını bu molekulyar orbitalda yerləşən elektronun impuls momentinin rabitə xətti üzrə  $M_z$  proyeksiyasının  $\lambda = |M_z|$  mütləq qiyməti ilə ( $\hbar$  vahidi ilə) xarakterizə etmək qəbul olunmuşdur:  $|M_z| = \hbar \lambda$ .  $M_z$ , və deməli,  $\lambda$  diskret qiymətlər alır. Qeyd edək ki,  $\lambda = 0$  halından başqa, digər hallar (yəni  $\lambda \neq 0$  olan hər bir hal) ikiqat cırlaşmış olur. Belə ki, ikiatomlu molekulda elektronun enrjisi  $\lambda = |M_z|$  kvant ədədindən asılı olduğu üçün, enerjinin eyni bir qiymətində  $M_z$  həm müsbət, həm də mənfi işarəli ola bilər (şəkil 43.1).



Şəkil 43.1.



Şəkil 43.2.

İkiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının ifadəsini ümumi şəkildə

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = F(r, \theta) e^{\pm i \lambda \varphi} \quad (43.1)$$

kimi yazmaq olar (şəkil 43.2). Burada  $\lambda$  müsbət tam qiymətlər alır:  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$

İkiatomlu molekulların molekulyar orbitalları,  $\lambda$  kvant ədədinin aldığı qiymətlərə uyğun olaraq, yunan əlifbasının kiçik hərfləri ilə aşağıdakı kimi işarə edilir:

$$\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (43.2)$$

$\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

Bu işarələmə qaydası həm eyni, həm də müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları üçün tətbiq edilir. Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların simmetriyası müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekulların simmetriyasından yüksəkdir. Belə ki, eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekullarda simmetriya mərkəzi də vardır. Ona görə də belə ikiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının işarələnməsində simmetriya mərkəzinə nəzərən inversiya əməliyyatı zamanı bu molekulyar orbitalların özlərini necə aparması da nəzərə alınmalıdır. Belə ki, həmin əməliyyat zamanı molekulyar orbital öz işarəsini dəyişmirsə, bunu  $g$  indeksi ilə, işarəsini əksinə dəyişirsə  $u$  indeksi ilə göstərilir. Məsələn,  $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$  və s. Burada  $g$  alman dilində gerade (cüt),  $u$  isə ungerade (tək) sözlərinin baş hərfləridir. Bundan başqa, enerjinin artmasına uyğun olaraq molekulyar orbitallar atomlarda baş kvant ədədinə oxşar olan kvant ədədi ilə nömrələnir. Məsələn,  $1s_a + 1s_b$  molekulyar orbitalı  $1\sigma_g$ ,  $1s_a - 1s_b$  molekulyar orbitalı  $1\sigma_u$ ,  $(2s_a + 2s_b) - 2\sigma_g$ ,  $(2s_a - 2s_b) - 2\sigma_u$ ,  $(2p_{za} + 2p_{zb}) - 3\sigma_g$  və s. kimi işarə edilir.

İkiatomlu molekulun hər bir molekulyar spin-orbitalını (MSO) atom spin-orbitallarına  $(\varphi_{nlm_l m_s}(x, y, z, \sigma))$  oxşar olaraq  $\varphi_{\alpha \lambda m_l m_s}(x, y, z, \sigma)$  kimi işarə edirlər. Burada  $\alpha$ -molekulyar orbitalın nömrəsi,  $\lambda$ -bu molekulyar orbitalda yerləşən elektronun impuls momentinin ikiatomlu molekulun oxu üzrə proyeksiyasını  $\hbar$  vahidi ilə təyin edən kvant ədədi,  $m = +\lambda, -\lambda$  kimi yalnız iki qiymət ala bilən «maqnit» kvant ədədi,  $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  kimi qiymətlər ala bilən spin kvant ədədidir,  $\sigma = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  kimi iki qiymət alan spin koordinatıdır.

İnversiya mərkəzi olmayan ikiatomlu molekulların (müxtəlif atomlar) molekulyar orbitallarının işarələnməsində  $g$  və  $u$  indeksləri tətbiq edilə bilmədiyindən, bu molekulyar orbitallar, sadəcə olaraq,  $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 1\pi, 2\pi$  və s. kimi işarə edilir.

İkiatomlu molekulların molekulyar orbitallarını işarə etmək üçün bir çox hallarda, molekulyar orbitalin işarəsində onun hansı atom orbitallarından təşkil olunduğunu göstərirlər. Məsələn,  $\sigma_g 1s, \sigma_u 1s, \sigma_g 2s, \sigma_u 2s, \sigma_g 2p_z$  və s. Belə işarələmə daha ciddidir.

43.1 cədvəlində ikiatomlu molekulların  $1s-2s-$  və  $2p-$  atom orbitallarından təşkil olunmuş molekulyar orbitallarının işarələnməsi qaydaları verilmişdir. Burada \* işarəsi ilə rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitallar göstərilmişdir.

Cədvəl 43.1

## İkiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının işarələnməsi

Atom orbitallarının kombinasiyası	Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekullar	Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekullar
$1s_a + 1s_b$	$1\sigma_g$ $\sigma_g 1s$	$\sigma 1s$
$1s_a - 1s_b$	$1\sigma_u$ $\sigma_u 1s$	$\sigma^* 1s$
$2s_a + 2s_b$	$2\sigma_g$ $\sigma_g 2s$	$\sigma 2s$
$2s_a - 2s_b$	$2\sigma_u$ $\sigma_u 2s$	$\sigma^* 2s$
$2p_{za} + 2p_{zb}$	$3\sigma_g$ $\sigma_g 2p_z$	$\sigma 2p_z$
$2p_{za} - 2p_{zb}$	$3\sigma_u$ $\sigma_u 2p_z$	$\sigma^* 2p_z$
$\left. \begin{array}{l} 2p_{xa} + 2p_{xb} \\ 2p_{ya} + 2p_{yb} \end{array} \right\}$	$1\pi_u$ $\left. \begin{array}{l} \pi_u 2p_x \\ \pi_u 2p_y \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \pi 2p_x \\ \pi 2p_y \end{array} \right\}$
$\left. \begin{array}{l} 2p_{xa} - 2p_{xb} \\ 2p_{ya} - 2p_{yb} \end{array} \right\}$	$1\pi_g$ $\left. \begin{array}{l} \pi_g 2p_x \\ \pi_g 2p_y \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \pi^* 2p_x \\ \pi^* 2p_y \end{array} \right\}$



#### § 44. Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların elektron konfigurasiyaları

Molekulyar orbitalin enerjisi iki əsas amildən – onun hansı atom orbitallarından təşkil olunmasından və bu atom orbitallarının bir-birini necə örtməsindən asılıdır. Məsələn,  $\sigma 1s$  və  $\sigma^* 1s$  molekulyar orbitalları  $\sigma 2s$  molekulyar orbitalına nisbətən çox aşağı enerjiyə malikdir. Çünki  $1s$  atom orbitalının enerjisi  $2s$  atom orbitalının enerjisindən xeyli kiçikdir. Bunun kimi də  $\sigma 2s$  molekulyar orbitalın enerjisi  $\sigma 2p_z$  molekulyar orbitalın enerjisindən aşağıdır. Belə ki, hidrogen atomu istisna olmaqla,  $2s$ -atom orbitalının enerjisi  $2p$ -orbitalın enerjisindən kiçikdir. Bundan başqa, nüvələr arasındakı məsafənin müəyyən qiymətlərində atomların iki dənə  $2s$ - və ya  $2p_z$ -orbitalları,  $2p_x$ - və  $2p_y$ -orbitallara nisbətən bir-birini daha çox örtür. Buradan görünür ki, rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən  $\pi$ -orbitalların enerjilərinin fərqi rabitə yaradan və rabitə yaratmayan  $\sigma$ -orbitalların enerjiləri fərqindən kiçik olmalıdır. Yuxarıda deyilənlərə uyğun olaraq, iki atomlu molekullarda molekulyar orbitallar, enerjinin artması ardıcılığı ilə aşağıdakı kimi yerləşməlidir:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \\ = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z \end{aligned} \quad (44.1)$$

Molekulyar orbitalları qurarkən atomların yalnız valent orbitallarını, yəni xarici elektron layının orbitallarını nəzərə almaqla kifayətlənirlər. Çünki, kimyəvi rabitələrin yaranmasında atomların məhz valent elektronları əsas rol oynayır.  $d$ -təbəqəsi dolmaqda davam edən atomlar üçün xarici laydan əvvəlki elektron layının  $d$ -orbitallarını da valent orbital kimi götürmək lazımdır.

Beləliklə, ikinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekulların molekulyar orbitallarını qurarkən atomların  $1s$ -orbitalları nəzərə alınmır və (44.1) ardıcılığı  $\sigma 2s$  orbitalından başlanır. Baxılan ikiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasını

tapmaq üçün rabitədə iştirak edən elektronları, qurma prinsipinə əsasən, (44.1) ardıcılığı üzrə, yəni enerjinin artmasına uyğun olaraq, Pauli prinsipini və Hund qaydasını nəzərə almaqla, molekulyar orbitallarda yerləşdirmək lazımdır. Bu zaman nəzərə alınmalıdır ki,  $\sigma 2p$ - və  $\pi 2p$ -molekulyar orbitalların enerjisi bir-birinə çox yaxın olduğundan bəzi molekullarda ( $B_2, C_2, N_2$ )  $\pi 2p$ -molekulyar orbitali  $\sigma 2p$ - molekulyar orbitalindən aşağıda yerləşir və bu halda (44.1) ardıcılığı aşağıdakı kimi olur:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_x = \\ &= \pi 2p_y < \sigma 2p_z < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z \end{aligned} \quad (44.2)$$

Buna səbəb elementin sıra nömrəsi artdıqca  $2s$ - və  $2p$ -elektronların enerjilərinin dəyişməsindəki qanunauyğunluqdur.  $B, C, N$  atomlarında  $2s$ - və  $2p$ -elektronların enerjiləri bir-birinə çox yaxındır. Ona görə də bu atomlardan olan ikiatomlu molekulun  $\sigma 2p_z$ -molekulyar orbitalinin dəqiq ifadəsinə əslində  $2s$ -atom orbitali də daxil olmalıdır.  $2s$ -orbitalin iştirakı  $\sigma 2p_z$ - molekulyar orbitalin enerjisini xeyli artırır. Çünki,  $2s$ -orbitalin  $\sigma 2p_z$ - orbitalinə keçməsi enerji sərf olunmasını tələb edir. Bunun da nəticəsində  $\sigma 2p_z$ -orbitalin enerjisi  $\pi 2p_x$ - və  $\pi 2p_y$ -orbitallarının enerjisindən yüksək olur.

Qeyd edək ki,  $Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2$  molekulları üçün (44.2),  $O_2$  və  $F_2$  molekulları üçün isə (44.1) ardıcılığı istifadə edilməlidir.

44.1 cədvəlində eyni atomlardan təşkil olunmuş bəzi ikiatomlu molekulların əsas hallarının yuxarıda göstərilən qayda ilə qurulmuş elektron konfigurasiyaları verilmişdir.

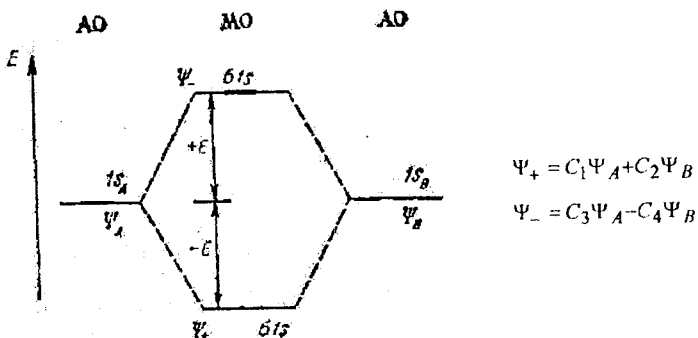
İkiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasını qurmaq üçün molekulda olan uyğun sayda elektronları Pauli prinsipi nəzərə alınmaqla molekulyar orbitallarda yerləşdirmək lazımdır.

Eyni atomlardan ibarət olan bəzi ikiatomlu molekulların əsas halları

Molekul	Elektron konfigurasiyası	Rabitə yaranan artıq elektronların sayı	Rabitənin sayı	Əsas hal	Disosiasiya enerjisi $D_e$ , eV	Rabitənin uzunluğu $R_e$ , Å
$H_2^+$	$(\sigma 1s)^1$	1	$1/2$	$2\Sigma_g^+$	2,8	1,06
$H_2$	$(\sigma 1s)^2$	2	1	$1\Sigma_g^+$	4,75	0,74
$He_2^+$	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$	1	$1/2$	$2\Sigma_g^+$	3,0	1,08
$He_2$	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$	0	0	$1\Sigma_g^+$	--	--
$Li_2$	$[He_2](\sigma 2s)^2$	2	1	$1\Sigma_g^+$	1,1	2,67
$Be_2$	$[He_2](\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$	0	0	$1\Sigma_g^+$	--	--
$B_2$	$[Be_2](\pi 2p_x)^1(\pi 2p_y)^1$	2	1	$3\Sigma_g^-$	3,0	1,59
$C_2$	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2$	4	2	$1\Sigma_g^+$	6,4	1,24
$N_2^+$	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^1$	5	$2\frac{1}{2}$	$2\Sigma_g^+$	8,9	1,12
$N_2$	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^2$	6	3	$1\Sigma_g^+$	9,9	1,10
$O_2^+$	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1$	5	$2\frac{1}{2}$	$2\Pi_g$	6,6	1,12
$O_2$	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1(\pi^* 2p_y)^1$	4	2	$3\Sigma_g^-$	5,2	1,21
$F_2$	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^2(\pi^* 2p_y)^2$	2	1	$1\Sigma_g^+$	1,4	1,42
$Ne_2$	$[F_2](\sigma^* 2p_z)^2$	0	0	$1\Sigma_g^+$	--	--

## § 45. İkiatomlu molekullar üçün enerji diaqramı

Atom orbitallarından molekulyar orbitalların qurulmasını adətən enerji diaqramları vasitəsilə göstərilir (şəkil 45.1). Bu diaqramda şaquli istiqamətdə orbitalların enerjiləri, solda və sağda atom orbitallarına uyğun enerji səviyyələri, ortada isə molekulyar orbitallara uyğun enerji səviyyələri göstərilir.



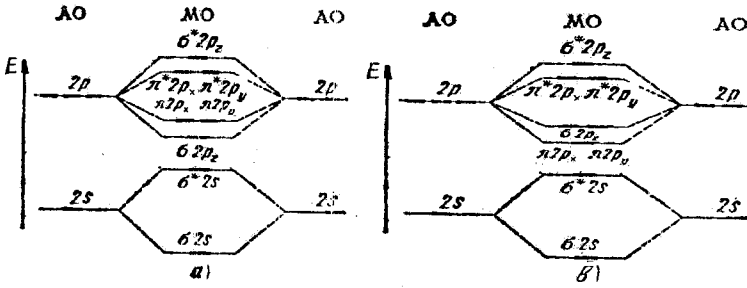
$$\Psi_+ = C_1\Psi_A + C_2\Psi_B$$

$$\Psi_- = C_3\Psi_A - C_4\Psi_B$$

Şəkil 45.1.  $1s$  atom orbitallarının və ikiatomlu molekulin  $\sigma_{1s}$  molekulyar orbitallarının enerji diaqramı

Rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitala uyğun elektron buludunun sıxlığı nüvələrarası oblastda çox olduğundan belə orbital, enerji cəhətdən, atom orbitallarına nisbətən əlverişlidir. Rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitala uyğun elektron buludu, əsasən, nüvələrarası oblastdan kənarında böyük sıxlığa malik olduğu üçün belə orbital enerji baxımından ilkin atom orbitallarına nisbətən az əlverişlidir. Ona görə də rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitala uyğun enerji səviyyəsi diaqramda ilkin atom orbitallarına uyğun enerji səviyyəsindən aşağıda, rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitala uyğun enerji səviyyəsi isə yuxarıda yerləşir.

İkinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekullar üçün (44.1) və (44.2) ardıcılığına uyğun enerji diaqramları 45.2 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil 45.2. İkinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekulların enerji diaqramları: a) 2s- və 2p-atom orbitallarının enerjilərinin kəskin fərqləndiyi hal, yəni (44.1) ardıcılığına uyğun olan hal; b) 2s- və 2p-atom orbitallarının enerjilərinin az fərqləndiyi hal, yəni (44.2) ardıcılığına uyğun olan hal

#### § 46. Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları. Korelyasiya diaqramı

Molekulun əsas xarakteristikaları onun molekulyar orbitallarının xarakteri ilə təyin olunur. Ona görə də molekulyar orbitalların tapılması MO metodu ilə aparılan hər bir kvantmexaniki hesablamaların başlıca məqsədidir.

İkinci dövr elementlərinin atomlarından təşkil olunmuş eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekullar üçün 1s-, 2s- və 2p- valent orbitalları bazisində MO LCAO metoduna görə molekulyar orbitalları ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{aligned} \varphi = & c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 2s_a + c_4 2s_b + c_5 2p_{xa} + c_6 2p_{xb} + \\ & + c_7 2p_{ya} + c_8 2p_{yb} + c_9 2p_{za} + c_{10} 2p_{zb} \end{aligned} \quad (46.1)$$

Burada  $a$  və  $b$  indeksləri atomları işarə edir.

Beləliklə, məsələ 10 tərtibli (11.10) əsri tənliyinin və 10 cəbri tənlikdən ibarət (11.5) sisteminin həllinə gətirilir. Nəticədə molekulun 10 müxtəlif (bazis AO-nın sayı qədər) molekulyar

orbitaları alınır. Dolmuş molekulyar orbitaların sayı molekuldakı elektronların sayı ilə müəyyən olunur. Hesablamalar göstərir ki, eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulun hər bir molekulyar orbitalında yalnız bir neçə (adətən iki)  $c_{qi}$  əmsalı böyükdür, digər  $c_{qi}$  əmsalları ya sıfıra bərabər olur, ya da praktik olaraq sıfırdan fərqlənir. Atom orbitalarının molekulyar orbitala böyük payla daxil olması üçün aşağıdakı şərtlərin ödənməsi zəruridir:

1) atom orbitalarına uyğun olan enerjilər kəmiyyətcə bir-biri ilə müqayisə olunan dərəcədə olmalıdır;

2) atom orbitalarının bir-birini örtməsi sıfırdan fərqli olmalıdır, yəni molekulun oxuna nəzərən onların simmetriya xassələri eyni olmalıdır.

Belə ki,  $s$ -atom orbitaları  $p_x$ - və  $p_y$ -atom orbitaları ilə deyil,  $s$ - və  $p_z$ -atom orbitaları ilə kombinasiya edə bilər (biz fərz edirik ki,  $z$  oxu ikiatomlu molekulun nüvələrindən keçən düz xətt (molekulun oxu) boyunca yönəlmişdir). Doğrudan da,  $s$ - və  $p_z$ -atom orbitalarının bir-birini örtməsi sıfırdan fərqli olduğu halda,  $s$ -orbital ilə,  $p_x$ - və  $p_y$ -orbitaların hər birinin örtməsi sıfıra bərabərdir.

Məsələn,  $Li_2$  molekulunun əsas halı üçün Xartri-Fok-Rutan metodu ilə sleyter atom orbitalarının minimum bazisində hesablamalar nəticəsində aşağıdakı (46.1) molekulyar orbitaları (enerjinin artması ardıcılığı ilə) alınır:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 0,7048(1s_a + 1s_b) + 0,0095(2s_a + 2s_b) + 0,0003(2p_{za} + 2p_{zb}), \\ \varphi_2 &= 0,7054(1s_a - 1s_b) + 0,0209(2s_a - 2s_b) + 0,0032(2p_{za} + 2p_{zb}), \\ \varphi_3 &= -0,1440(1s_a + 1s_b) + 0,5298(2s_a + 2s_b) + 0,1144(2p_{za} + 2p_{zb}).\end{aligned}\quad (46.2)$$

Asanlıqla görmək olur ki, oxşar atom orbitaları bir-biri ilə kombinasiya edir və molekulyar orbitala ən çox pay verirlər. Bu isə dəqiq hesablamalar aparmadan birinci və ikinci dövr elementlərinin atomlarından təşkil olunmuş eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekulların ( $H_2, He_2, Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Ne_2$ ) və onların ionlarının elektron quruluşundakı əsas keyfiyyət qanunauyğunluqlarını nəzərdən keçirməyə imkan verir.

Molekulyar orbitalın, məsələn,  $\sigma_{1s}$  işarəsi göstərir ki, bu  $\sigma$ -molekulyar orbital  $1s$ -atom orbitallarından təşkil olunmuşdur və  $R_{ab} \rightarrow \infty$  olduqda (ayrılmış atomlar) həmin atom orbitallarına keçir. Nüvələrarası məsafə sıfıra qədər azaldıqda, yəni nüvələr bir-birinə qovuşduqda (molekulun belə halı birləşmiş atomlar halı adlanır) baxılan molekulyar orbitalın hansı atom orbitalına keçməsinə də bilmək bəzən faydalı olur.

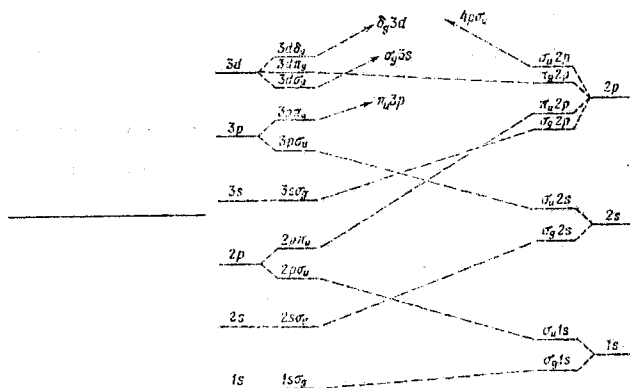
İkiatomlu molekullarda nüvələrarası  $R_{ab}$  məsafəsi dəyişdikdə baxılan molekulyar orbitalın birləşmiş ( $R_{ab} \rightarrow 0$ ) və ayrılmış ( $R_{ab} \rightarrow \infty$ ) atomların hansı hallarına keçdiyini göstərən diaqram korelyasiya diaqramı adlanır.

45.1 şəklində eyni atomlardan ibarət ikiatomlu molekulun korelyasiya diaqramı göstərilmişdir. Bu diaqram eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının enerjilərinin nüvələrarası  $R_{ab}$  məsafəsindən asılı olaraq dəqiq nəzəri hesablanması əsasında (44.2) ardıcılığına uyğun olaraq qurulmuşdur. §44-də qeyd edildiyi kimi,  $\sigma_g 2p$  və cırlaşmış  $\pi_{x(y)u} 2p$  molekulyar orbitallarının enerjiləri bir-birinə çox yaxın olduğundan konkret haldan asılı olaraq onlar (44.2) ardıcılığında yerlərini dəyişə bilərlər. Eyni qayda ilə böyük kvant ədədlərinə malik atom orbitallarından təşkil olunmuş molekulyar orbitalların da enerji ardıcılığını tapmaq olar. Belə molekullar üçün molekulyar orbitalların yerləşməsi qaydası başqa cür ola bilər.

Korelyasiya diaqramını qurarkən kəsişməzlik qaydası hökmən nəzərə alınmalıdır. Bu qaydaya görə eyni simmetriyaya (məsələn,  $\sigma, \pi, \dots$  və  $g, u, \dots$ ) malik olan enerji səviyyələri bir-biri ilə kəsişmirlər. Müxtəlif molekullar üçün molekulyar orbitalların enerjiləri müxtəlif olduğundan korelyasiya diaqramlarından yalnız keyfiyyətə izahatlar üçün istifadə oluna bilər. Nüvələrarası məsafə dəyişdikdə orbital enerjinin necə dəyişməsi haqqında korelyasiya diaqramları vasitəsilə mühakimə yürütmək olar. Belə ki, korelyasiya diaqramından görünür ki, nüvələrarası məsafə kiçildikcə rabitə yaradan molekulyar orbitalların enerjisi artır, rabitə əmələ

dətirməyən (rabitəni zəiflədən) molekulyar orbitalların enerjisi isə azalır. Bundan başqa, rabitə yaradan molekulyar orbitallar birləşmiş atomun kvant ədədi baxılan molekulyar orbitalin kvant ədədi ilə eyni olan halı ilə korelyasiya edir. Rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitallar isə birləşmiş atomun kvant ədədi 1 və ya 2 vahid böyük olan hallar ilə korelyasiya edir.

46.1 şəklində eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekul üçün korelyasiya diaqramı göstərilmişdir.



Şəkil 46.1. Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulun orbitalları üçün korelyasiya diaqramı

46.1 şəklində göstərilmiş korelyasiya diaqramı izah edilməsi tələb olunan bir mühüm xüsusiyyətə malikdir. Belə ki, məsələn, nə üçün  $\sigma_g 2s$  molekulyar orbitali birləşmiş atomun məhz  $2s$ -orbitali ilə,  $\sigma_g 2p$  molekulyar orbitali birləşmiş atomun məhz  $3s$ -orbitali ilə və s. korelyasiya etməlidir? Bu sualların cavabı ondan ibarətdir ki, 46.1 şəklində göstərilən korelyasiya diaqramını qurarkən ikiatomlu molekulların potensial ayrılıqlarına aid olan və kəsişməzlik qaydası adlanan çox ümumi bir teorem nəzərə alınmışdır. Bu teoremə görə



ikiatomlu molekulun eyni simmetriyaya malik olan elektron hallarına uyğun potensial əyriləri kəsişə bilməzlər.

Bu teoremi aşağıdakı kimi isbat etmək olar. Fərz edək ki, nüvələrarası məsafənin verilmiş qiymətində ikiatomlu molekulun bütün elektron hallarının  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  kimi iki dalğa funksiyasından başqa digər dalğa funksiyalarının hamısı məlumdur. Bundan başqa fərz edək ki, tam sistem əmələ gətirən elə  $\theta$  ortonormal funksiyaları vardır ki, molekulun dalğa funksiyalarını bu sistem üzrə sıraya ayırmaq mümkündür və özü də bu sistemdən olan  $\theta_1$  və  $\theta_2$  funksiyaları molekulun məlum  $\varphi$  dalğa funksiyaları ilə, həm də bir-biri ilə ortoqonaldırlar. Bu halda molekulun  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  dalğa funksiyaları  $\theta_1$  və  $\theta_2$  funksiyalarının xətti kombinasiyaları kimi göstərilə bilər:

$$\Psi_1 = c_{11}\theta_1 + c_{12}\theta_2, \quad (46.3)$$

$$\Psi_2 = c_{21}\theta_1 + c_{22}\theta_2.$$

$\Psi_1$  və  $\Psi_2$  hallarının enerjilərini tapmaq üçün aşağıdakı kimi (11.10) əsri tənliyini həll etmək lazımdır:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (46.4)$$

Burada  $S_{11} = S_{22} = 1$ ,  $S_{12} = S_{21} = 0$  və  $H_{12} = H_{21}$  olduğu nəzərə alınmışdır.

(46.4) kvadrat tənliyinin həlləri

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (46.5)$$

kimidir. Buradan görünür ki, yalnız  $H_{11} - H_{22} = 0$  və  $H_{12} = 0$  şərtləri eyni zamanda ödəndikdə (46.4) əsri tənliyinin kökləri bir-birinə bərabər olur. Lakin  $H_{11} - H_{22}$  və  $H_{12}$  kəmiyyətləri nüvələrarası məsafənin bir-birindən asılı olmayan funksiyalarıdır və ona görə də nüvələrarası məsafənin hər hansı bir qiymətində onların eyni zamanda sıfır bərabər olması ehtimalı demək olar ki, sıfır bərabərdir. Buradan aydın olur ki, nüvələrarası məsafənin heç bir qiymətində ikiatomlu molekulun iki elektron halının enerjisi

ümumiyyətlə eyni ola bilməz, yəni potensial əyrilərin kəsişməsi qeyri-mümkündür. Lakin  $\Psi_1$  və  $\Psi_2$  simmetriyası və ya spini müxtəlif olan hallara uyğun olduqda nüvələrarası məsafənin bütün qiymətlərində  $H_{12} = 0$  ola bilər və bu halda  $H_{11} - H_{22} = 0$  şərti ödənən nöqtə mövcud ola bilər. Başqa sözlə, müxtəlif simmetriyaya və ya müxtəlif spinə malik olan hallara uyğun potensial əyriləri bir-biri ilə kəsişə bilər.

Qeyd edək ki, kəsişməzlik qaydası həm molekulun bütövlükdə elektron hallarına, yəni molekulun tam elektron enerjisinin nüvələrarası məsafədən asılılığını ifadə edən potensial əyrilərinə, həm də bielektronlu hallara, yəni molekulyar orbitallara tətbiq oluna bilər. Bu qaydanın məhz molekulyar orbitallara da tətbiqinin mümkünlüyü 46.1 şəklində göstərilən korelyasiya diaqramını birmənalı qurmağa imkan vermişdir.

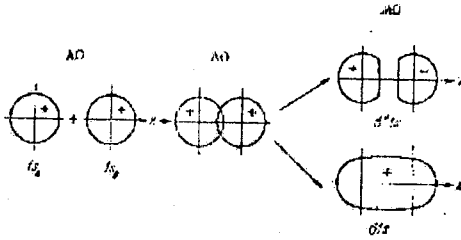
Çoxatomlu molekullar üçün kəsişməzlik qaydası xeyli mürəkkəbdir. Məsələn, molekulda atomların nüvələrinin vəziyyəti  $X$  və  $Y$  kimi iki koordinatla təyin olunursa,  $E(R)$  potensial əyriləri əvəzinə  $E(X, Y)$  potensial səthləri alınır və əgər iki hal eyni simmetriyaya malikdirsə, onda bu hallara uyğun olan potensial səthlər yalnız bir ortaq nöqtəyə malik ola bilər, lakin bir xətt üzrə kəsişə bilməzlər.

Elektronların molekulyar orbitallar üzrə paylanması molekulların bir çox xassələrini izah etməyə imkan verir. Belə ki, məsələn, rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitallarda yerləşən elektronların sayına görə baxılan elektron konfigurasiyasında molekulun dayanıqlı olub-olmadığını müəyyən etmək olar. Kəbud şəkildə belə fərz etmək olar ki, rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitalda yerləşən hər bir elektron rabitə yaradan orbitalda yerləşən bir elektronun təsirini heçə endirir (kompensasiya edir). Şərti olaraq belə hesab etmək olar ki, birqat rabitənin yaranması molekulda rabitə əmələ gətirməyən elektronlar tərəfindən təsiri kompensasiya olunmamış rabitə yaradan iki dəne elektronun olması sayəsində baş verir. Başqa sözlə, ikiatomlu

molekulda rabitələrin sayını tapmaq üçün rabitə yaradan artıq elektronların sayını ikiyə bölmək lazımdır.

Birinci dövr elementlərinin atomları üçün valent orbitalı  $1s$ -dir. Ona görə də 45.1 şəklində göstərilmiş enerji diaqramı  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$  və  $He_2$  molekulları üçün doğrudur.

$1s$ -atom orbitallarının kombinasiyasından  $\sigma_{1s}$  və  $\sigma^*_{1s}$  molekulyar orbitallarının alınması sxemi 46.2 şəklində göstərilmişdir. Fərz edək ki, atomların nüvələri  $z$  oxu üzərində yerləşmişdir və verilmiş nüvələrarası



Şəkil 46.2. Rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən  $\sigma s$  molekulyar orbitalların əmələ gəlməsi sxemi

məsafədə atomların  $1s$ -orbitalları  $z$  oxu boyunca bir-birini örtür.  $1s$ -atom orbitallarını topladıqda rabitə əmələ gətirən  $\sigma_{1s}$  molekulyar orbitalı alınır. Molekulyar orbitalın təsvirində «+» işarəsi göstərir ki, bu dalğa funksiyası hər yerdə eyni işarəyə malikdir və onun düyünü yoxdur.

$1s$ -atom orbitallarının fərqi götürüldükdə rabitə əmələ gətirməyən  $\sigma^*_{1s}$  molekulyar orbitalı alınır. Bu halda dalğa funksiyası düyünə malikdir və elektronun bu funksiyadan istifadə etməklə hesablanmış nüvələrarası oblastda yerləşməsi ehtimalı sıfıra bərabərdir.

$H_2^+$  ionunda bir dənə elektron  $\sigma_{1s}$  molekulyar orbitalında yerləşir. Qurma prinsipinə görə  $H_2$  molekulundakı iki elektron da  $\sigma_{1s}$  molekulyar orbitalında yerləşməlidir.  $H_2$  molekulunda hər iki elektron rabitə əmələ gətirən olduğundan rabitə birqat olacaqdır.  $H_2$

molekulunda elektronların spinləri bir-birinə paralel olsaydı, Hund qaydasına görə onların biri  $\sigma_{1s}$ , digəri isə  $\sigma^*_{1s}$  orbitalında yerləşərdi və rabitə yaranmazdı. Deməli,  $H_2$  molekulunda elektronların spinlərinin paralel olduğu hal dayanıqsızdır.

$He_2^+$  ionunda üç elektron vardır. Qurma prinsipinə görə iki elektron  $\sigma_{1s}$  orbitalında, bir elektron isə  $\sigma^*_{1s}$  orbitalında yerləşməlidir. Bu zaman rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitaldakı elektronların sayı rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitaldakı elektronların sayından çox olduğu üçün  $He_2^+$  ionu dayanıqlı sistem olacaqdır. Doğurdan da,  $He_2^+$  ionu mövcuddur, lakin o,  $H_2$  molekuluna nisbətən az stabildir.

$He_2$  molekulunda dörd elektronun ikisi  $\sigma_{1s}$ , ikisi isə  $\sigma^*_{1s}$  orbitalında yerləşir. Ona görə də  $He_2$  molekulu həyəcanlaşmamış (əsas) halda mövcud ola bilməz, çünki bu halda rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən elektronların sayı eynidir.

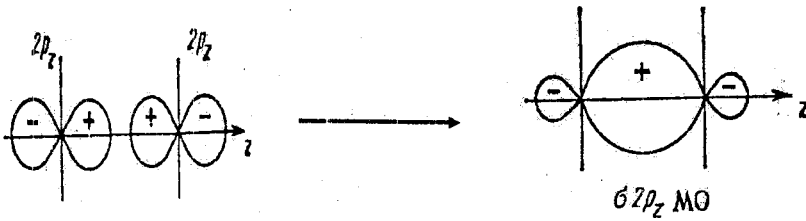
Beləliklə,  $H_2^+$  və  $He_2^+$  ionlarında rabitənin sayı 0,5,  $H_2$  molekulunda 1,  $He_2$  molekulunda isə 0 olur.

İkinci dövr elementlərinin atomları daxil olan ikiatomlu molekularda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində yalnız  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - və  $2p_z$ -atom orbitallarının iştirak etdiyi qəbul olunur. Bu atomların  $1s$ -orbitallarının bir-birini örtməsi çox kiçik olduğu üçün molekulyar orbitalları qurarkən onlar nəzərə alınmır.

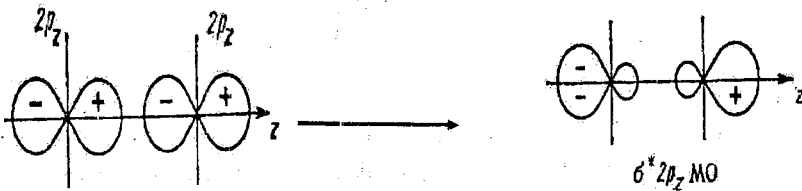
Fərz edək ki, atom orbitallarının bir-birini örtməsi  $z$  oxu boyunca baş verir. Onda  $p$ -atom orbitallarının kombinasiyasında  $2p_z$ -orbitalların bir-birini örtməsi xarakteri  $2p_x$ - və  $2p_y$ -orbitalların bir-birini örtməsindən kəskin şəkildə fərqlənir. Belə ki,  $z$  oxu boyunca yönəlmiş  $2p_z$ -orbitalların kombinasiyasından  $\sigma 2p_z$  və  $\sigma^* 2p_z$  molekulyar orbitalları (şəkil 46.3), iki dənə  $2p_x$ -orbitalların kombinasiyasından isə  $\pi 2p_x$ - və  $\pi^* 2p_x$ -molekulyar orbitalları alınır (şəkil 46.4). Əgər  $2p_x$ -orbitalların əvəzinə iki dənə  $2p_y$ - orbitalların

kombinasiyasını götürsək, onda oxşar  $\pi 2p_y$ - və  $\pi^* 2p_y$ - molekulyar orbitalları alınacaq. Lakin bu orbitallar ikiatomlu molekulun nüvələrindən keçən ox ətrafında,  $\pi 2p_x$ - və  $\pi^* 2p_x$ -orbitallarına nəzərən  $90^\circ$  dönmüş olacaqdır.  $2p_x$ - və  $2p_y$ -atom orbitallarının enerjisi eyni olduğundan və onların bir-birini örtməsi eyni yolla baş verdiyindən  $\pi 2p_x$ - və  $\pi 2p_y$ - molekulyar orbitalları da eyni enerjiyə və eyni formaya malik olmalıdır. Bu deyilənlər  $\pi^* 2p_x$ - və  $\pi^* 2p_y$ - molekulyar orbitallarına da eynilə aiddir. Məhz buna görə də (44.1) və (44.2) ifadələrində bu molekulyar orbitallar arasında bərabərlik işarəsi qoyulmuşdur. Beləliklə,  $\pi p$ - və  $\pi^* p$ -molekulyar orbitallarına iqiqat cırlaşmış enerji səviyyəsi uyğun gəlir.

Atom orbitallarının digər kombinasiyalarını da təsəvvür etmək olar. Məsələn, atom orbitallarının 46.5 şəklində göstərilən qaydada kombinasiyası

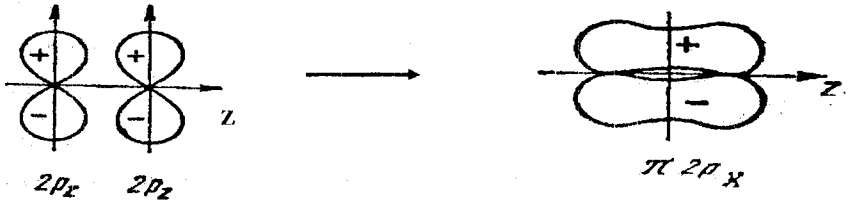


Atom orbitallarının bir-birini örtməsi müsbətdir

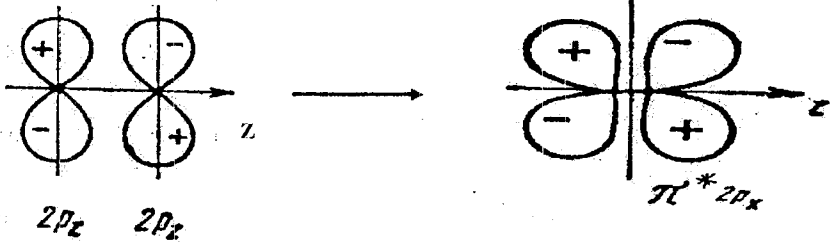


Atom orbitallarının bir-birini örtməsi mənfidir

Şəkil 46.3. Rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən  $\sigma p_z$ -molekulyar orbitalların yaranması sxemi



Atom orbitallarının bir-birini örtməsi müsbətdir

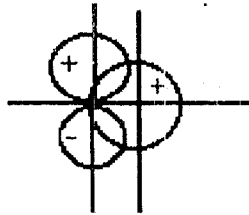


Atom orbitallarının bir-birini örtməsi mənfidir

Şəkil 46.4. Rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən

$\pi p_x$  -molekulyar orbitalların yaranması sxemi

nəticəsində molekulyar orbital yaranmır. Çünki, bu halda atom orbitallarının bir-birini müsbət örtməsi onların mənfi örtməsi ilə tam kompensasiya olunur və örtmə sıfıra bərabər olur.



Şəkil 46.5. Atom orbitallarının bir-birini sıfıra bərabər örtməsi

Yuxarıda deyilənlərə əsasən ikinci dövr elementlərinin eyni atomlarından ibarət olan ikiatomlu molekulların elektron konfigurasiyalarını nəzərdən keçirək (bax: cədvəl 44.1).

$Li_2$  molekulunda iki dənə elektron rabitə əmələ gətirən  $\sigma 2s$ -molekulyar orbitalda yerləşib, rabitə bir qatdır:  $Li - Li$ .

$Be_2$  molekulunda dörd dənə elektron  $\sigma 2s$  və  $\sigma^* 2s$  molekulyar orbitallarında yerləşdiyindən rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən elektronların sayı eynidir. Ona görə də  $Be_2$  molekulu əsas halda dayanıqsızdır.  $He_2$  molekulu kimi,  $Be_2$  molekulu da mövcud deyildir: bu molekulda rabitənin sayı sifra bərabərdir.

$B_2$  molekulunda molekulyar orbitallarda altı elektron yerləşir. Onlardan ikisi  $\pi 2p_x$ - və  $\pi 2p_y$ -molekulyar orbitallarında, Hund qaydasına uyğun olaraq, spinləri bir-birinə paralel olmaqla yerləşməlidir. Doğrudan da, təcrübələr göstərir ki,  $B_2$  molekulunda cütləşməmiş spinə malik olan iki elektron vardır. Rabitə birqatdır:  $B - B$ .

$C_2$  molekulunda molekulyar orbitallarda səkkiz elektron yerləşir və özü də rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı dördə bərabərdir. Ona görə də bu molekulda rabitə ikiqat olmalıdır:  $C = C$ .

$N_2$  molekulu əmələ gələrkən onun molekulyar orbitallarında 10 dənə elektron yerləşir. Elektron konfigurasiyasından (cədvəl 44.1) görünür ki, azot molekulunda rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı altıdır. Deməli,  $N_2$  molekulunda rabitə üçqat olmalıdır:  $N \equiv N$ .

$O_2$  molekulunun molekulyar orbitallarında 12 elektron vardır. Özü də iki elektron, Hund qaydasına uyğun olaraq,  $\pi^* 2p_x$ - və  $\pi^* 2p_y$ -orbitallarında, spinləri bir-birinə paralel olmaqla yerləşir. Bu halda molekulun tam spinini  $S=1$  olduğundan, onun maqnit momenti sıfırdan fərqlidir, yəni oksigen paramaqnit olmalıdır. Bu fakt təcrübədə təsdiq olunur. Rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı dördə bərabər olduğundan  $O_2$  molekulunda rabitə ikiqat olmalıdır:  $O = O$ .

$F_2$  molekulunda rabitə əmələ gətirən iki dənə artıq elektron olduğundan rabitə birqatdır:  $F - F$ .

$Ne_2$  molekulunda 16 elektron molekulyar orbitallarda paylanmışdır. Bu molekulda rabitə əmələ gətirən və rabitə əmələ gətirməyən elektronların sayı eyni olduğundan bu molekulun əsas

halı dayanıqsızdır:  $He_2$  molekulu kimi  $Ne_2$  molekulu da mövcud deyildir.

Molekulda elektronun rabitə əmələ gətirməyən orbitaldan qoparılması (ionlaşma) bu molekulun dissosiasiya enerjisinin (möhkəmliyinin) artmasına və nüvələrarası məsafənin azalmasına səbəb olur. Məsələn, 44.1 cədvəlində  $O_2$  və  $O_2^+$  molekullarının müqayisəsi bunu sübut edir. Əksinə, molekulda elektronun rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitaldan qoparılması dissosiasiya enerjisinin azalmasına və nüvələrarası məsafənin artmasına səbəb olur.  $N_2$  və  $N_2^+$  molekullarının 44.1 cədvəli üzrə müqayisəsi də bunu təsdiq edir.

#### § 47. Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları

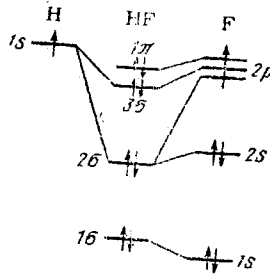
Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların molekulyar orbitalları nüvələrə nəzərən simmetrik deyildirlər. Belə ki, rabitə yaradan molekulyar orbitalların ifadəsində elektromənfiliyi daha böyük olan atomun atom orbitallarının əmsalları böyük olur. Rabitə yaratmayan molekulyar orbitallarda isə elektromənfiliyi daha böyük olan atomun verdiyi pay kiçikdir. Obrazlı desək, rabitə əmələ gətirən elektron elektromənfiliyi çox olan atomun nüvəsi yaxınlığında, rabitə əmələ gətirməyən elektron isə elektromənfiliyi az olan atomun nüvəsi yaxınlığında daha böyük zaman müddəti ərzində olur.

Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının ifadələrində atom orbitallarının əmsallarını simmetriya xassələrinə əsasən tapmaq olmaz. Bu əmsalları və molekulyar orbitallara uyğun olan enerjiləri baxılan molekul üçün MO LCAO metoduna əsasən hesablamaq lazım gəlir. Məsələn,  $HF$  molekulunun minimal sleyter funksiyaları bazisində hesablanmasından alınan molekulyar orbitallar enerjinin artması ardıcılığı ilə aşağıdakı kimi olur:



$$\begin{aligned}
 u_{1\sigma} &= 0,997\chi_{1s}(F) + 0,013\chi_{2s}(F) + 0,002\chi_{2p_z}(F) - 0,031\chi_{1s}(H), \\
 u_{2\sigma} &= -0,240\chi_{1s}(F) + 0,955\chi_{2s}(F) + 0,110\chi_{2p_z}(F) + 0,160\chi_{1s}(H), \\
 u_{3\sigma} &= 0,076\chi_{1s}(F) - 0,429\chi_{2s}(F) + 0,717\chi_{2p_z}(F) + 0,520\chi_{1s}(H), \\
 u_{1\pi} &= \chi_{2p_x}(F).
 \end{aligned}
 \tag{47.1}$$

47.1 şəklində  $HF$  molekulu üçün bu molekulyar orbitallara uyğun enerji diaqramı göstəlirmişdir.  $H$  və  $F$  atomları birləşərək  $HF$  molekulu yaradarkən elektron buludu kənar oblastlardan nüvələrarası oblasta doğru sürüşür ki, bu da dayanıqlı molekulin yaranmasını təmin edir.

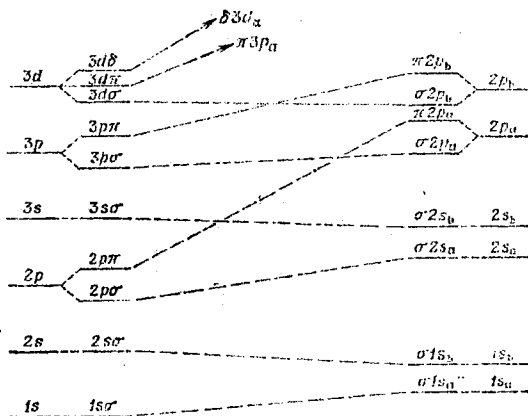


Şəkil 47.1.  $HF$  molekulu üçün enerji diaqramı

Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekullarda molekulyar orbitalların eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullardakı kimi rabitə yaradan və rabitə yaratmayan tipli orbitallara bölünməsi heç də zəruri deyildir. Belə ki,  $AB$  tipli ikiatomlu molekullarda molekulyar orbitalın rabitə yaradan və ya rabitə yaratmayan xarakterli olması bu molekulyar orbitala uyğun olan elektron buludunun sıxlığının paylanması xəritəsinə görə təyin olunur, yəni rabitədə elektron sıxlığı sərbəst atomların elektron sıxlığı ilə müqayisədə artmışdırsa, belə molekulyar orbital rabitə yaradan, azalmışdırsa, rabitə yaratmayan (rabitəni zəiflədən) olur.

Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekullar üçün korelyasiya diaqramı da, eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullar üçün korelyasiya diaqramının qurulmasına oxşar olaraq, hesablamalar və spektral məlumatlar əsasında qurulur.

47.2 şəklində  $A$  atomunun elektromənfiliyi  $B$  atomunun elektromənfiliyinə nisbətən böyük olan hal üçün müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu  $AB$  molekulunun korelyasiya diaqramı göstərilmişdir. Bu korelyasiya diaqramının  $A_2$  tipli ikiatomlu molekulur üçün 46.1 şəklində göstərilmiş korelyasiya diaqramından mühüm fərqi ondan ibarətdir ki, müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekularda  $g$ - və  $u$ -hallar üzrə təsnifat olmadığından  $A_2$  molekulunda  $\sigma_u 1s$  olan ikinci molekulyar orbital burada birləşmiş atomun  $2s$ -orbitalı ilə korelyasiya edir. Bundan başqa, yuxarıda göstəriləyi kimi,  $HF$  molekulı üçün  $2\sigma$ -molekulyar orbital, yəni ikinci molekulyar orbital rabitə yaradan olduğu halda, eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekularda ikinci molekulyar orbital, yəni  $\sigma_u 1s$ - orbital həmişə rabitə yaratmayan (rabitəni zəiflədən) olur.



Şəkil 47.2. Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu

molekulun orbitalları üçün korelyasiya diaqramı

İndi isə müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulaların elektron konfigurasiyalarına aid bəzi misallara baxaq.

$CO$  molekulunda molekulyar orbitallarda 10 elektron yerləşir və bu molekulun elektron konfigurasiyası  $N_2$  molekulunun elektron konfigurasiyasına oxşayır:

$$CO \left[ (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 \right] \quad (47.2)$$

Bu molekulda rabitə əmələ gətirən artıq elektronların sayı 6 olduğundan rabitə üçqat olmalıdır:  $C \equiv O$ . Bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar. Oksigen atomunun  $1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow\downarrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z^{\uparrow}$  və həyəcanlaşmış karbon atomunun  $1s^2 2s^{\uparrow} 2p_x^{\uparrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z^{\uparrow}$  elektron konfigurasiyalarından görünür ki, oksigen atomunda cütləşməmiş spinə malik iki elektron olduğundan, bu atomlar arasında ikiqat rabitə yarana bilər. Lakin oksigen atomundan bir elektronun karbon atomuna keçməsi nəticəsində yaranmış  $C^- (1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z^{\uparrow})$  və  $O^+ (1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow} 2p_y^{\uparrow} 2p_z^{\uparrow})$  ionlarının hər birində cütləşməmiş spinə malik üç dənə valent elektronu olur. Bu ionların hər birinin elektron konfigurasiyası azot atomunun elektron konfigurasiyasının eynidir. Ona görə də  $C^-$  və  $O^+$  ionlarının birləşərək əmələ gətirdiyi  $CO$  molekulunda kimyəvi rabitə,  $N_2$  molekulundakı kimi, üçqat olmalıdır. Bu misaldan görüldüyü kimi, müxtəlif atomlardan ibarət olan bəzi ikiatomlu molekulların hallarına eyni atomlardan təşkil olunmuş izoelektron ikiatomlu molekulların halları kimi baxmaq olar. Məsələn,  $CO$  və  $N_2$  molekulları kimya baxımından bir-birindən kəskin şəkildə fərqlənsələr də, onların fiziki xassələri (cədvəl 47.1) və elektron halları (cədvəl 47.2) çox oxşar olmalıdır. Lakin  $CO$  və  $N_2$  molekullarının öz-özünə qərarlaşmış MO LCAO (Xartri-Fok-Rutan) metodu ilə hesablanmış molekulyar orbitalları bir-birindən kifayət qədər kəskin fərqlənirlər.

Cədvəl 47.1

$CO$  və  $N_2$  molekullarının bəzi fiziki xassələri

	$CO$	$N_2$
Nüvələrarası məsafə, $A$ .....	-1,13	1,09
Qüvvə sabiti, $dn/sm$ .....	$18,7 \cdot 10^5$	$22,4 \cdot 10^5$
İonlaşma enerjisi, $eV$ .....	14,1	15,6
Rabitə enerjisi, $kcal/mol$ .....	256	225
Ərimə temperaturu, $K$ .....	66	63

Qaynama temperaturu, $K$ .....	83	78
Maye halda sıxlığı, $g/sm^3$ .....	0,793	0,796

Cədvəl 47.2.

CO və  $N_2$  molekullarının bəzi elektron hallarının müqayisəsi

	CO		$N_2$	
	hal	enerji (eV)	hal	enerji (eV)
Rabitə yaranan $\pi$ -orbitallardan rabitə yaratmayan $\pi$ -orbitallara həyəcanlaşma	$1\Sigma^+$	-	$1\Sigma_u^+$	12,85
	$1\Delta$	-	$1\Delta_u$	9,26
	$1\Sigma^-$	-	$1\Sigma_u^-$	8,76
	$3\Sigma^-$	8,11	$3\Sigma_u^-$	8,76
	$3\Delta$	7,22	$3\Delta_u$	7,47
	$3\Sigma^+$	6,92	$3\Sigma_u^+$	6,17

	CO		$N_2$	
	hal	enerji (eV)	hal	enerji (eV)
Rabitə yaranan $\sigma$ - orbitallardan rabitə yaratmayan $\pi$ -orbitallara həyəcanlaşma	$1\Pi$	8,07	$1\Pi_g$	8,55
	$3\Pi$	6,04	$3\Pi_g$	7,35
Əsas hal	$1\Sigma^+$	0	$1\Sigma_g^+$	0

Qeyd edək ki, ikiatomlu molekulların tarazlıq hallarını xarakterizə edən kəmiyyətlərin təcrübi qiymətlərini çox dəqiq nəzəri hesablamalar vasitəsilə də almaq olar. Molekulun düzgün həndəsi quruluşunu almaq üçün hətta minimal bazisdə Xartri-Fok-Rutan metodundan istifadə etmək mümkündür. Lakin baxılan molekul üçün potensial çuxurun dərinliyi (dissosiasiya enerjisi), dipol

momenti və digər fiziki xarakteristikalar bazisin ölçüsünə və korelyasiya düzəlişlərinə çox həssasdırlar. Buna misal olaraq  $CO$  molekulunun dipol momentinin çoxsaylı nəzəri hesablamalarını göstərmək olar (cədvəl 47.3).

Cədvəl 47.3

$CO$  molekulunun dipol momentinin hesablanması

Hesablama növü	Dipol momenti $\mu(D)$
Minimal bazis.....	-0,464
Genişlindirilmiş bazis.....	0,361
Xartri-Fok metodu, limit.....	0,280
Xartri-Fok metodu+138 ikiqat həyəcanlaşmış konfigurasiyalar.....	0,173
Xartri-Fok metodu + 138 ikiqat həyəcanlaşmış və 68 birqat həyəcanlaşmış konfigurasiyalar.....	-0,08
Təcrübi qiymət.....	-0,11

Bu cədvəldə mənfi işarəsi  $CO$  molekulunun dipol momentinin oksigen atomundan karbon atomuna doğru yönəlməsinə uyğundur. Dipol momentinin düzgün işarəsi və nisbətən düzgün qiyməti yalnız Xartri-Fok metodu ilə 138 ikiqat və 68 birqat həyəcanlaşmış konfigurasiyaları nəzərə alındıqda tapılır.  $CO$  molekulunun dipol momentinin istiqaməti  $C^- - O^+$  quruluşuna uyğun gəlir ki, bu da karbon və oksigen atomlarının elektromənfiyyətinə uyğun gəlmir, lakin yuxarıda göstərilən üçqat rabitəli  $:C \equiv O^+$  quruluşuna uyğun gəlir.

Digər misal olaraq azot oksidi ( $NO$ ) molekuluna baxaq. Bu molekulda molekulyar orbitallarda 11 elektron yerləşir və onun elektron konfigurasiyası

$$NO \left[ (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi^* 2p_x)^1 \right] \quad (47.3)$$

kimidir. Göründüyü kimi, rabitə əmələ gətirən artıq elektroların sayı 5-dir. Lakin  $NO^+$  ionunda

$$NO^+ \left[ (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 \right] \quad (47.4)$$

isə bu say 6-dır. Deməli,  $NO^+$  ionu  $NO$  molekuluna nisbətən daha dayanıqlı olmalıdır. Doğrudan da,  $NO$  üçün rabitə enerjisi

149kcal/mol olduğu halda,  $NO^+$  üçün 215kcal/mol -dur. Lakin  $CO^+$  ionu almaq üçün  $CO$  molekulunda elektron rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitaldan qoparıldığı üçün rabitə enerjisi azalır  $CO^-$  üçün 256kcal/mol olduğu halda,  $CO^+$  üçün 192kcal/mol olur.

47.4 cədvəlində müxtəlif atomlardan ibarət olan bəzi ikiatomlu molekulları xarakterizə edən fiziki kəmiyyətlərin nəzəri hesablanmış və təcrübədə tapılmış qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 47.4

Müxtəlif atomlardan ibarət olan bəzi ikiatomlu molekulların fiziki parametrlərinin nəzəri və təcrübi qiymətləri

Molekul	$R_e$ , a.v.		$D_e$ , eV		$\mu$ , D		İonlaşma potensialı, eV	
	hesabl.	təcrübi	hesabl.	təcrübi	hesabl.	təcrübi	hesabl.	təcrübi
<i>LiF</i>	2.941	2.955	4.08	5.93	6.30	6.28	13.02	--
<i>LiH</i>	3.034	3.015	1.49	2.52	5.89	5.88	7.02	6.50
<i>HCl</i>	2.409	2.410	3.48	4.62	--	--	11.84	12.74
<i>HF</i>	1.696	1.733	4.38	6.12	1.83	1.82	14.54	15.77
<i>CO</i>	2.08	2.132	7.84	11.23	-0.08	-0.11	14.98	14.01

#### § 48. Elektron konfigurasiyasına görə ikiatomlu molekulların bəzi xassələrinin izahı

Molekulda elektronların molekulyar orbitallarda paylanması, yəni molekulun elektron konfigurasiyasını bilərək onun bir sıra xassələrini izah etmək olar. Məsələn, molekulun ionlaşma potensialına baxaq. Məlumdur ki, ikiatomlu molekulda rabitə əmələ gətirən elektronlar rabitə əmələ gətirməyən elektronlara nisbətən nüvələr ilə daha möhkəm bağlıdır. Beləliklə, molekulda məskunlaşmış ən yuxarı molekulyar orbital rabitə əmələ gətirən orbitaldirsə, belə molekulun ionlaşma potensialı sərbəst atomun ionlaşma potensialından böyük, əks halda isə kiçik olacaqdır. Məsələn,  $N_2$  molekulunda ionlaşma potensialı (15,58eV) azot atomunun ionlaşma potensialından (14,53eV) böyük olduğu halda,  $O_2$  molekulu üçün (12,08eV) oksigen atomu üçün olduğundan (13,62eV) kiçikdir.

Ümumiyyətlə, atom və ya molekulun elektron konfigurasiyasını bilərək Kupmans teoreminə görə ionlaşma potensialını nəzəri olaraq tapmaq mümkündür. Bu teoremə görə elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı enerji səviyyəsinin enerjisi baxılan atomun və ya molekulun ionlaşma potensialına ədədi qiymətcə bərabərdir (bax: §55).

Elektronların molekulyar orbitallarda paylanmasına əsasən həm də rabitənin uzunluğu və enerjisi haqqında fikir söyləmək olar. Belə ki, elektron rabitə əmələ gətirən molekulyar orbitalda yerləşəndə nüvələr arasında elektron buludunun sıxlığı artır və bu da rabitənin uzunluğunun azalmasına və enerjisinin artmasına səbəb olur. Əksinə, elektron rabitə əmələ gətirməyən molekulyar orbitalda yerləşdikdə isə rabitənin uzunluğu artır və enerjisi azalır.

Molekulda elektronların molekulyar orbitallarda paylanması onun maqnit xassələrini də müəyyən edir. Məlumdur ki, maqnit xassələrinə görə maddələr, əsasən, paramaqnit və diamaqnitlərə bölünür. Cütləşməmiş spinə malik elektronu olan molekulardan ibarət maddələr paramaqnit, elektronlarının hamısı cütləşmiş olan molekulardan ibarət maddələr isə diamaqnit olur. Məsələn,  $H_2^+$ ,  $He_2^+$ ,  $B_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$  və s. molekuları paramaqnit,  $H_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ ,  $CO$ ,  $NO^+$  və s. molekuları diamaqnitdir.

Molekulların əsas halının elektron konfigurasiyasını bilərək bu molekulardan təşkil olunmuş maddənin rəngini də müəyyən etmək olar. Məlumdur ki, maddənin rəngi görünən işığın bu maddə tərəfindən müəyyən selektiv (seçilmiş) udulmasının nəticəsidir. Məsələn, əgər bir maddə spektrin sarı-yaşıl hissəsini (dalğa uzunluğu  $500 - 560 \text{ nm}$ ) udursa, onda həmin maddə bənövşəyi rəngdə görünəcəkdir. Molekulyar yod məhz belə rəngə malikdir. Yod molekulunun orbitallarının enerji diaqramı fluor molekulu üçün olan enerji diaqramına oxşayır. Belə hesab etmək olar ki, yodun bənövşəyi rəngə malik olması həyəcanlaşma zamanı yod molekulunda elektronun  $\pi^*$  orbitalından növbəti  $\sigma^*$  boş orbitalına keçməsinin nəticəsidir. Belə ki, bu keçid zamanı,  $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$

ifadəsinə əsasən, dalğa uzunluğu  $520\text{nm}$  tərtibində olan kvantlar, yəni spektrin sarı-yaşıl oblastına uyğun olan enerji kvantları udulur.

#### § 49. Xətti molekulların elektron hallarının təsnifatı

Atomlarda olduğu kimi, molekulların da elektron hallarının təsnifatı bu hallarda saxlanan fiziki kəmiyyətlərin (hərəkət inteqrallarının) qiymətlərinə əsasən verilir. Lakin hərəkət inteqrallarının mövcud olması elektronların hərəkət etdiyi sahənin simmetriyası ilə təyin olunduğundan, molekulun elektron hallarının təsnifatı bu molekulun mənsub olduğu simmetriya qrupunun gətirilə bilməyən təsvirləri üzrə aparıla bilər.

Xətti molekullarda elektrona təsir edən orta sahə aksial simmetriyaya malikdir, yəni xətti molekulu onun nüvələrindən keçən  $ox$  (adətən bu,  $z$  oxu adlanır) ətrafında ixtiyari  $\varphi$  bucağı qədər döndərdikdə ( $C_\varphi$  simmetriya elementi) molekulun adiabatik yaxınlaşmada Hamilton operatoru invariant qalır. Bundan başqa, xətti molekulun nüvələrini birləşdirən oxdan keçən ixtiyari müstəvidə əks olunma əməliyyatı ( $\sigma_v$  simmetriya elementi) zamanı da onun Hamilton operatoru dəyişməz qalır. Vahid element (eynilik çevirməsi) də daxil olmaqla belə simmetriya elementlərinə malik olan simmetriya qrupu  $C_{\infty v}$  kimi işarə olunur. Əgər yuxarıda göstərilən elementlərdən başqa xətti molekulun həm də simmetriya mərkəzi varsa (məsələn, eyni atomlardan təşkil olunmuş ikiatomlu molekullar,  $CO_2$  tipli molekullar və s.), onun mənsub olduğu simmetriya qrupu  $D_{\infty h}$  kimi işarə edilir.

Əvvəlcə  $C_{\infty v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekullara baxaq. Məlumdur ki, aksial simmetriyaya malik olan sahədə hərəkət edən elektronların tam impuls momentinin simmetriya oxu üzrə proyeksiyası saxlanılır. Ona görə də  $C_{\infty v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekulların elektron halları bu proyeksiyanın mütləq qiyməti ilə xarakterizə oluna bilər. Elektronların tam impuls momentinin xətti molekulun oxu üzrə  $M_z$  proyeksiyasının  $\Lambda = |M_z|$



mütləq qiyməti  $\hbar$  vahidlərində tam qiymətlər alır, yəni kvantlanır.  $\Lambda$  kvant ədədinin aldığı qiymətlərə uyğun olaraq xətti molekulların elektron halları yunan əlifbasının böyük hərfləri ilə aşağıdakı kimi işarə edilir və molekulun termləri adlanır:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$$

(49.1)

Aydındır ki,  $\Lambda \neq 0$  olduqda elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyasının yalnız «+» və «-» işarəsi ilə bir-birindən fərqlənən iki hal mümkündür. Bu işarənin dəyişməsi molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunmaya uyğundur. Belə əks olunma zamanı molekulun Hamilton operatoru dəyişmir. Bu isə o deməkdir ki, elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyasının işarəsi ilə fərqlənən iki halın enerjisi eynidir. Deməli,  $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  halların hər biri ikiqat cırlaşmışlar,  $\Sigma$ - hal ( $\Lambda = 0$ ) isə cırlaşmamışdır. Lakin molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunma əməliyyatı zamanı özünü aparmasına görə iki cür  $\Sigma$ - hal vardır. Belə ki, xətti molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunma əməliyyatının iki dəfə ardıcıl tətbiq olunması eynilik çevirməsinə ekvivalent olduğundan, bu əməliyyat zamanı  $\Sigma$ -halın dalğa funksiyası öz işarəsini ya dəyişir, ya da dəyişmir. Bununla əlaqədar olaraq uyğun  $\Sigma$ -hal  $\Sigma^-$  və  $\Sigma^+$  kimi işarə olunur.

Molekulların elektron halları  $\Lambda$  kəmiyyətindən başqa, həm də elektronların tam spini  $S$  ilə xarakterizə olunur. Belə ki, spin-orbital qarşılıqlı təsirini nəzərə almadıqda elektronların  $S$  tam spininin xətti molekulun oxu üzrə proyeksiyası ilə bir-birindən fərqlənən  $2S + 1$  sayda müxtəlif halların enerjisi eyni bir qiymətə malik olur. Spin-orbital qarşılıqlı təsirini nəzərə aldıqda isə bu cırlaşma aradan qalxır və həmin hallar bir-birinə çox yaxın yerləşmiş  $2S + 1$  sayda enerji səviyyələri qrupu təşkil edir. Ona görə də  $2S + 1$  ədədi molekulun elektron halının (terminin) multipletliyi adlanır. Termin işarəsində multipletlik sol tərəfdə yuxarıda indeks kimi göstərilir:  $^{2S+1}\Lambda$ . Atomlarda olduğu kimi, molekulların da termləri multipletliyə görə

sinqret ( $S=0$ ), dublet ( $S=1/2$ ), triplet ( $S=1$ ) və s. adlanır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, spin-orbital qarşılıqlı təsirini nəzərə aldıqda hər bir term multipletliyə bərabər  $2S+1$  sayda alt səviyyəyə parçalanır.

Əksər molekullar üçün əsas halda bütün elektronların tam spini sıfıra bərabərdir ( $S=0$ ), yəni bütün spinlər cütləşmişlər. Lakin oksigen molekulu ( $O_2$ ), azot oksidi ( $NO$ ) molekulu və digər molekullar üçün bu şərt ödənmir.

Xətti molekulu öz oxu ətrafında  $\varphi$  bucağı qədər döndərdikdə ( $C_\varphi$  əməliyyatı) onun dalğa funksiyaları  $\exp(\pm i\Lambda\varphi)$  kəmiyyətinə vurulur (bax: (43.1) düsturu). Burada  $\pm$  işarələri fırlanmanın mümkün olan iki istiqamətinə uyğundur. Aydındır ki,  $\Sigma$ -hal üçün  $\Lambda=0$  olduğundan bu halın dalğa funksiyası  $C_\varphi$  əməliyyatı nəticəsində dəyişməyəcəkdir. Molekulun oxundan keçən müstəvidə əks olunma ( $\sigma_v$  əməliyyatı) nəticəsində, yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi,  $\Sigma$ -halın dalğa funksiyası öz işarəsini ya dəyişmir ( $\Sigma^+$ -hal), ya da əksinə ( $\Sigma^-$ -hal).  $\Lambda \neq 0$  olan halların dalğa funksiyası isə  $\sigma_v$  əməliyyatı nəticəsində öz kompleks qoşmalarına çevrilirlər. Bu, \* işarəsi ilə göstərilir.

49.1 cədvəlində simmetriya mərkəzi olmayan molekulların ( $C_{\infty v}$  qrupu) dalğa funksiyalarının  $C_\varphi$  və  $\sigma_v$  əməliyyatları nəticəsində çevrilməsi xassələri göstərilmişdir.

Cədvəl 49.1

$C_{\infty v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekulların dalğa funksiyalarının simmetriya xassələri

$C_{\infty v}$ \ Hal	$C_\varphi$	$\sigma_v$
$\Sigma^+$	1	1
$\Sigma^-$	1	-1
$\Pi$	$e^{\pm i\varphi}$	*
$\Delta$	$e^{\pm 2i\varphi}$	*
$\Phi$	$e^{\pm 3i\varphi}$	*

İndi isə  $D_{\infty h}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekullara baxaq. Bu molekullarda  $C_{\infty v}$  simmetriya qrupunun  $C_{\varphi}$  və  $\sigma_v$  simmetriya elementlərindən başqa

1) inversiya  $i$ ,

2) molekulun mərkəzindən keçən və onun müstəvidən keçən və oxuna perpendikulyar olan müstəvidə əksölünmə  $\sigma_h$  və

3) molekulun mərkəzindən keçən və onun oxuna perpendikulyar olan oxlar ətrafında  $180^\circ$  bucaq qədər sonsuz sayda fırlanmalar  $C_2$  kimi simmetriya elementləri də mövcuddur. 49.2 cədvəlində  $D_{\infty h}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekulların dalğa funksiyalarının simmetriya əməliyyatları nəticəsində çevrilməsi xassələri göstərilmişdir. Bu cədvəlin birinci sütununda molekulun elektron hallarının işarələri göstərilmişdir;  $g$  və  $u$  indeksləri  $i$  inversiya əməliyyatına nəzərən bu halların dalğa funksiyalarının, uyğun olaraq, simmetrik və ya antisimmetrik olmasını göstərir.  $g$  indeksi olan hallar cüt,  $u$  indeksi olan hallar isə tək hallar adlanır.

Bəzi misallara baxaq. Məlumdur ki, hidrogen molekulunun əsas halı sinqretdir və bu halda elektronların tam impuls momenti sıfıra bərabərdir, yəni  $2S + 1 = 1$ ,  $\Lambda = 0$  (§ 17). Bu halın dalğa funksiyası hər iki elektronun fəza koordinatlarına görə simmetrikdir. Belə halın işarəsi  $^1\Sigma_g^+$  olar. Hidrogen molekulunun digər halı tripletidir (§17) və elektronların fəza koordinatlarına görə antisimmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Bu halın işarəsi  $^3\Sigma_u^+$  olar.

Cədvəl 49.2

$D_{\infty h}$  simmetriya qrupuna mənsub olan xətti molekulların dalğa funksiyalarının simmetriya xassələri

Hal \ $D_{\infty h}$	$C_{\varphi}$	$\sigma_v$	$i$	$\sigma_h$	$C_2$
$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1
$\Sigma_u^+$	1	1	-1	-1	-1

$\Sigma_g^-$	1	-1	1	1	-1
$\Sigma_u^-$	1	-1	-1	-1	1
$\Pi_g$	$e^{\pm i\varphi}$	*	1	-1	*
$\Pi_u$	$e^{\pm i\varphi}$	*	-1	1	*
$\Delta_g$	$e^{\pm 2i\varphi}$	*	1	1	*
$\Delta_u$	$e^{\pm 2i\varphi}$	*	-1	-1	*

Oksigen molekulunun əsas halının elektron konfigurasiyası (cədvəl 44.1) aşağıdakı kimidir:

$$O_2 \left[ (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi^*_{2p_x})^{\uparrow} (\pi^*_{2p_y})^{\uparrow} \right].$$

Bu halda tam spin  $S=1$  multipletlik  $2S+1=3$  olur. Elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyası sıfıra bərabər olduğundan  $\Lambda=0$  olur. Görmək olar ki,  $\sigma_v$  əməliyyatı nəticəsində bu halın dalğa funksiyası öz işarəsini əksinə dəyişir və  $i$  inversiya əməliyyatı nəticəsində isə dəyişmir. Beləliklə,  $O_2$  molekulunun əsas halı  ${}^3\Sigma_g^-$  kimi işarə olunmalıdır.

İndi isə ikiatomlu molekulun elektron hallarının işarələnməsi ardıcılığını nəzərdən keçirək. Əsas elektron halı (elektron enerjisi ən aşağı olan hal) bu halı göstərən termin işarəsindən əvvəl  $X$  hərfi yazmaqla göstərilir. Məsələn,  $X {}^1\Sigma_g^+$ ,  $X {}^2\Pi_u$  və s. Həyəcanlanmış halları isə işarə etmək üçün, enerjinin artmasına uyğun olaraq,  $A$  (birinci həyəcanlanmış hal),  $B$  (ikinci həyəcanlanmış hal) və s. kimi hərflərdən istifadə olunur. Məsələn,  $A {}^2\Delta$ ,  $B {}^1\Pi$  və s. Əgər halların  $X, A, B, C, \dots$  ardıcılığı ilə yanaşı digər ardıcılıq da varsa və bu ardıcılıqda enerji səviyyələrinin  $X, A, B, C, \dots$  səviyyələrinə nisbətən vəziyyəti məlum deyilsə, bu digər ardıcılıqda hallar uyğun termin işarəsindən əvvəl  $a, b, c, \dots$  hərfləri yazmaqla göstərilir.

## § 50. İkiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasına daxil olan termlərin tapılması

Sərbəst elektronlar modelinə əsaslanaraq ikiatomlu molekul üçün MO LCAO metodu ilə Xartri-Fok-Rutan tənliklərini həll etdikdə bu molekulun elektron konfigurasiyası alınır. İkiatomlu molekulun bu yaxınlaşmada alınan birelektronlu dalğa funksiyalarını, yəni molekulyar spin-orbitalları  $\varphi_{\alpha\lambda m m_s}(x, y, z, \sigma) = \varphi_{im_s}(\vec{r}, \sigma) = \varphi_{im_s}(x)$  kimi işarə edirlər. Burada  $\alpha$  - molekulyar orbitalın nömrəsi,  $\lambda$  - elektronun impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyasının modulu,  $m = \pm\lambda$  kimi iki qiymət ala bilən kvant ədədi,  $m_s = \pm 1/2$  - elektronun spin kvant ədədi,  $\vec{r} \Rightarrow xyz$  - elektronun fəza koordinatları,  $\sigma = \pm 1/2$  - elektronun spin koordinatı  $x = xyz\sigma$  - elektronun fəza və spin koordinatlarıdır.

Qapalı təbəqəli molekulun elektron konfigurasiyasına bir dənə determinant dalğa funksiyası uyğun gəlir. Açıq təbəqəli ikiatomlu molekulun isə elektron konfigurasiyası cırlaşmış olur, yəni ona açıq təbəqələrdə yerləşən elektronların  $m$  və  $m_s$  kvant ədədləri ilə bir-birindən fərqlənən və sayı bu elektron konfigurasiyasının cırlaşma tərtibinə bərabər olan bir-birindən xətti asılı olmayan müxtəlif determinant dalğa funksiyaları uyğun gəlir. Lakin sərbəst elektronlar modelində nəzərə alınmayan qalıq Kulon qarşılıqlı təsirini nəzərə aldıqda açıq təbəqəli ikiatomlu molekulun elektron konfigurasiyası termlərə parçalanır və onun cırlaşması qismən aradan qalxır.

Molekulun baxılan elektron konfigurasiyasının cırlaşma tərtibi bu konfigurasiyaya daxil olan açıq təbəqələrin (molekulyar orbitalların) cırlaşma tərtiblərinin hasilinə bərabər olur. Hər bir təbəqənin cırlaşma tərtibi isə

$$f = \frac{N_0!}{k!(N_0 - k)!} \quad (50.1)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada  $N_0$  - təbəqədə yerləşə biləcək elektronların maksimal sayı,  $k$  - həmin təbəqədə faktik olaraq yerləşən elektronların sayıdır.

Atom və molekulların elektron konfigurasiyalarına uyğun olan termləri tapmaq üçün momentlərin proyeksiyalarının toplanması üsulundan istifadə edilir.

Elektronlar arasında qalığ Kulon qarşılıqlı təsirini nəzərə aldıqda ikiatomlu molekulun halı  $\Lambda, S, M$  və  $M_s$  kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki,  $M$  kvant ədədi  $\Lambda \neq 0$  olduqda  $M = \pm \Lambda$  olmaqla yalnız iki dənə qiymət alır. Ona görə də ikiatomlu molekulun hər bir terminin cürəşmə tərtibi

$$f(2S+1\Lambda) = (2 - \delta_{\Lambda 0})(2S+1) \quad (50.2)$$

düsturu ilə təyin olunur.

Misal olaraq  $NH$  molekulunun əsas halının  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$  elektron konfigurasiyasına uyğun olan termlərin tapılmasına baxaq.  $NH$  molekulunun bu elektron konfigurasiyasına uyğun olan determinant dalğa funksiyalarını ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$U = \frac{1}{\sqrt{8!}} \begin{vmatrix} \varphi_{100}^{1/2}(x_1)\varphi_{100}^{-1/2}(x_1)\varphi_{200}^{1/2}(x_1)\varphi_{200}^{-1/2}(x_1)\varphi_{300}^{1/2}(x_1)\varphi_{300}^{-1/2}(x_1)\varphi_{41m}m_s(x_1)\varphi_{41m'}m'_s(x_1) \\ \varphi_{100}^{1/2}(x_8)\varphi_{100}^{-1/2}(x_8)\varphi_{200}^{1/2}(x_8)\varphi_{200}^{-1/2}(x_8)\varphi_{300}^{1/2}(x_8)\varphi_{300}^{-1/2}(x_8)\varphi_{41m}m_s(x_8)\varphi_{41m'}m'_s(x_8) \end{vmatrix} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \det \left\{ \varphi_{100}^{1/2}(x)\varphi_{100}^{-1/2}(x)\varphi_{200}^{1/2}(x)\varphi_{200}^{-1/2}(x)\varphi_{300}^{1/2}(x)\varphi_{300}^{-1/2}(x)\varphi_{41m}m_s(x)\varphi_{41m'}m'_s(x) \right\} \Rightarrow \quad (50.3)$$

$$\Rightarrow \det \left\{ \varphi_{41m}m_s(x)\varphi_{41m'}m'_s(x) \right\} \Rightarrow \varphi_{41m}m_s\varphi_{41m'}m'_s$$

$NH$  molekulunun əsas halının elektron konfigurasiyasında bir dənə  $1\pi^2$  açıq təbəqəsi vardır. Bu təbəqə üçün  $N_0 = 4, k = 2$  olduğundan (50.1) düsturuna əsasən  $NH$  molekulunun baxılan elektron konfigurasiyasının cürəşmə tərtibi  $f = 6$  olar. Bu o deməkdir ki,  $NH$  molekulunun əsas halının elektron konfigurasiyasına bir-birindən açıq təbəqədəki elektronların  $m, m_s$  və  $m', m'_s$  kvant ədədlərinin mümkün olan kombinasiyaları ilə fərqlənən 6 dənə müxtəlif (50.3) determinant dalğa funksiyaları uyğun dəlir. Bu determinant dalğa funksiyalarını tapmaq üçün 50.1 və 50.2 cədvəllərinə uyğun olaraq  $M = \Sigma m$  və  $M_s = \Sigma m_s$  kəmiyyətlərinin mümkün olan bütün qiymətlərini hesablayaq. Burada  $m$  və  $m_s$ -

(50.3) determinantının yalnız dəyişən sütunlarındakı kvant ədədləridir.

Cədvəl 50.1

$m$	$m'$	$M = \Sigma m$
1	1	2
1	-1	0
-1	1	0
-1	-1	-2

Cədvəl 50.2

$m_s$	$m'_s$	$M_s = \Sigma m_s$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

50.1 və 50.2 cədvəllərindən istifadə edərək, Pauli prinsipini və elektronların seçilməzliyini nəzərə alaraq  $M$  və  $M_S$  kvant ədədlərinin mümkün olan hər bir cütünə uyğun gələn aşağıdakı 6 dənə determinant dalğa funksiyalarını tapıq (bu determinant dalğa funksiyalarının nömrələnməsi ardıcılığı 50.3 cədvəlindən aydın olur):

1.  $M = 2$ ,  $M_S = 1$  halı mümkün deyildir

$$M = 2, M_S = 0 \quad U_1 = \varphi_{411\frac{1}{2}} \varphi_{411-\frac{1}{2}}$$

$M = 2$ ,  $M_S = -1$  halı mümkün deyildir

2.  $M = 0$ ,  $M_S = 1 \quad U_5 = \varphi_{411\frac{1}{2}} \varphi_{41-1\frac{1}{2}}$

$$M_S = 0 \quad U_2 = \varphi_{411\frac{1}{2}} \varphi_{41-1-\frac{1}{2}}$$

$$U_3 = \varphi_{411-\frac{1}{2}} \varphi_{41-1\frac{1}{2}}$$

$$M_S = -1 \quad U_6 = \varphi_{41-1\frac{1}{2}} \varphi_{411-\frac{1}{2}}$$

3.  $M = -2$ ,  $M_S = 1$  halı mümkün deyildir

$$M_S = 0 \quad U_4 = \varphi_{41-1\frac{1}{2}} \varphi_{41-1-\frac{1}{2}}$$

$M_S = -1$  halı mümkün deyildir.

(50.4)

(50.4) ifadələrində  $M$  və  $M_S$  kvant ədədlərinin hər bir cütünə uyğun gələn determinant dalğa funksiyaları 50.3 cədvəlində göstərilmişdir.

*NH* molekulunun əsas halının elektron konfigurasiyasına uyğun gələn determinant dalğa funksiyaları

$M_S$	1	0	-1
2	-	$U$	-
0	$U_5$	$U_2, U_3$	$U_6$
-2	-	$U_4$	-

(50.4) ifadələrinə və 50.3 cədvəlinə əsasən *NH* molekulunun əsas halının  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$  elektron konfigurasiyasından alınan qadağan olunmayan (mümkün olan) bütün termləri tapmaq olar. Bunun üçün nəzərə almaq lazımdır ki, hər bir termə 50.3 cədvəlindəki hər bir xanədən yalnız bir dənə mikrohal daxil ola bilər. Ona görə də

1.  $M = \pm 2, M_S = 0$  hallarının mövcud olmasına əsasən  $\Lambda = 2, S = 0$  qiymətlərinə uyğun olan  ${}^1\Delta$  termi mümkündür və (50.2) düsturuna əsasən bu termin cırılma tərtibi  $f({}^1\Delta) = 2$  olur, yəni bu termə 2 mikrohal daxildir:  $M_S = 0, M = 2, -2$ .

2.  $M = 0, M_S = \pm 1$  hallarının mövcud olmasından görünür ki,  $\Lambda = 0, S = 1$  qiymətlərinə uyğun  ${}^3\Sigma$  termi mümkündür. (50.2) düsturuna əsasən bu termin cırılma tərtibi  $f({}^3\Sigma) = 3$  olur, yəni bu termə 3 mikrohal daxildir:  $M = 0, M_S = 1, 0, -1$ .

3.  $M = 0, M_S = 0$  halının mövcud olmasından  $\Lambda = 0, S = 0$  qiymətlərinə uyğun  ${}^1\Sigma$  termi mümkündür və onun cırılma tərtibi  $f({}^1\Sigma) = 1$  olur, yəni bu termə  $M = 0, M_S = 0$  kimi bir mikrohal daxildir.

Beləliklə, aydın olur ki, *NH* molekulunun əsas halının elektron konfigurasiyasına ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$ )  ${}^1\Delta$ ,  ${}^3\Sigma$  və  ${}^1\Sigma$  kimi üç term daxildir.

Bir daha qeyd edək ki, ikiatomlu molekulun termi dedikdə  $\Lambda$  və  $S$  kvant ədədləri eyni olub, bir-birindən  $M = \pm \Lambda$  və  $M_S = S, S-1, \dots, -S+1, -S$  kvant ədədləri ilə fərqlənən  $f_{\Lambda S} = (2 - \delta_{\Lambda 0})(2S + 1)$

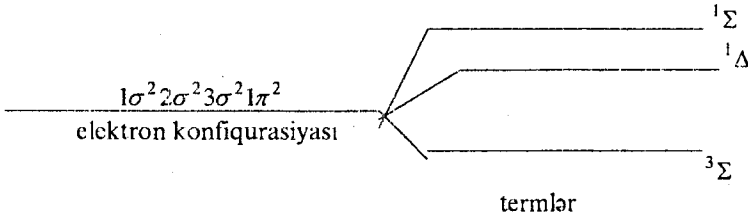


sayda hallar çoxluğu başa düşülür ki, bu halların da hamısı eyni bir  $E_{\Lambda,S}$  enerjisində malikdir.

Elektron konfigurasiyasının parçalanmasından alınan termlərin enerjiyə görə yerləşməsi ardıcılığı Hund qaydası ilə təyin olunur. Bu qaydaya görə

1. Multipletliyi böyük olan termin enerjisi kiçik olur;
2. Multipletliyi eyni olan termlərdən  $\Lambda$  kvant ədədi böyük olan termin enerjisi kiçik olur.

50.1 şəkildə  $NH$  molekulunun əsas halının elektron konfigurasiyasının parçalanmasından alınan termlərin Hund qaydasına əsasən yerləşməsi ardıcılığının sxemi göstərilmişdir.



Şəkil 50.1.  $NH$  molekulunun əsas halının termləri

### § 51. İkiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasına daxil olan termlərin dalğa funksiyalarının tapılması

Əvvəlki paraqraflarda göstərdiyimiz kimi, ikiatomlu molekulda elektronlar arasında Kulon qarşılıqlı təsirini tam nəzərə aldıqda molekulun halı elektronların tam impuls momentinin molekulun oxu üzrə proyeksiyasının  $|M_z|$  modulunu, elektronların  $\vec{S}$  tam spin momentini, tam momentin  $M_z$  proyeksiyasının iki mümkün qiymətini ( $|M_z|$ ,  $-|M_z|$ ) və tam spinin molekulun oxu üzrə  $S_z$  proyeksiyasını təyin edən  $\Lambda, S, M$  və  $M_s$  kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Ona görə də ikiatomlu molekulun termlərinin dalğa funksiyalarını  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  kimi işarə etmək olar. İkiatomlu molekulun hər bir  $^{2S+1}\Lambda$  terminə bir-birindən  $M$  və  $M_s$  kvant ədədləri ilə

fərqlənən və (50.2) düsturu ilə təyin olunan sayda (termin cırlaşma tərtibi) müxtəlif  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyaları uyğun gəlir.

Superpozisiya prinsipinə görə bu  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyaları molekulun baxılan elektron konfigurasiyasına uyğun olan (50.3) determinant dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyaları kimi axtarılmalıdır:

$$\Psi_{MM_S}^{\Lambda S} \Rightarrow \sum_k c_k U_k \quad (51.1)$$

Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, 50.3 kimi cədvəlin hər bir xanasında yerləşən bir neçə dənə determinant dalğa funksiyalarının bir-birindən asılı olmayan xətti kombinasiyalarından hər biri bir termə aid olmalıdır. (51.1) xətti kombinasiyalarına daxil olan naməlum  $c_k$  əmsallarını tapmaq üçün  $U_k$  və  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  funksiyalarının ortonormallıq xassələrindən və  $\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$  operatorlarının bu funksiyalara təsirindən istifadə etmək lazımdır.

Məlumdur ki,  $U_k$  determinant dalğa funksiyaları ikiatomlu molekulun elektronlarının tam impuls momentinin və tam spin momentinin bu molekulun nüvələrindən keçən ox üzrə proyeksiyalarına uyğun olan  $\hat{M}_z$  və  $\hat{S}_z$  operatorlarının məxsusi funksiyalarıdır:

$$\hat{M}_z U_k = \hbar M_z U_k, \quad (51.2)$$

$$\hat{S}_z U_k = \hbar M_s U_k. \quad (51.3)$$

Lakin bu  $U_k$  funksiyaları  $\hat{S}^2$  operatorunun məxsusi funksiyaları deyildirlər.

$\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  funksiyaları isə,  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{M}_z$  və  $\hat{S}_z$  operatorlarının məxsusi funksiyalarıdır, yəni

$$\hat{S}^2 \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} = \hbar^2 S(S+1) \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} \quad (51.4)$$

$$\hat{M}_z \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} = \hbar M \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} \quad (51.5)$$

$$\hat{S}_z \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} = \hbar M_S \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} \quad (51.6)$$

münasibətləri ödəyir.

$U_k$  determinant dalğa funksiyaları və termlərin  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyaları ortonoramallıq şərtini ödəyirlər:

$$\int U_k^* U_\ell d\tau = \delta_{k\ell} \quad (51.7)$$

$$\int \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} \Psi_{M'M'_S}^{\Lambda'S'} d\tau = \delta_{\Lambda\Lambda'} \delta_{SS'} \delta_{MM'} \delta_{M_S M'_S} \quad (51.8)$$

Burada  $d\tau$ -elektronların fəza koordinatlarına görə inteqrallama, spin koordinatlarına görə isə cəmləmə aparıldığını simvolik olaraq göstərirdi:

$$d\tau \Rightarrow \sum_{\sigma_1 = \pm 1/2} dx_1 dy_1 dz_1 \sum_{\sigma_2 = \pm 1/2} dx_2 dy_2 dz_2 \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1/2} dx_N dy_N dz_N. \quad (51.9)$$

$U$  determinant dalğa funksiyasına və  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyasına  $\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$  yüksəldici (+) və alçaldıcı (-) operatorlarının təsiri aşağıdakı düsturlarla ifadə olunur:

$$\begin{aligned} & (\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y) U \{ (\alpha_1 \lambda_1 m_1 m_{s1}) (\alpha_2 \lambda_2 m_2 m_{s2}) \dots (\alpha_N \lambda_N m_N m_{sN}) \} = \\ & = \sum_{i=1}^{N_1} \sqrt{\left(\frac{3}{2} \mp m_{si}\right) \left(\frac{1}{2} \mp m_{si}\right)} U \{ \dots (\alpha_i \lambda_i m_i m_{si} \pm 1) \dots \} \end{aligned} \quad (51.10)$$

$$(\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y) \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} \Psi_{MM_S \pm 1}^{\Lambda S}. \quad (51.11)$$

(51.10) ifadəsində ikiatomlu molekulun  $\varphi_{\alpha\lambda m m_s}(xyz\sigma)$  molekulyar orbitalları sadəlik nəminə  $(\alpha\lambda m m_s)$  kimi işarə edilmişdir və  $N_1 - U$  determinantında ikiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasındakı açıq təbəqələrə uyğun sütunların sayıdır.

Misal olaraq  $NH$  molekulunun əsas halının  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$  elektron konfigurasiyasına daxil olan və §50-də tapılmış  ${}^1\Delta$ ,  ${}^3\Sigma$  və  ${}^1\Sigma$  termlərinin dalğa funksiyalarının yuxarıda göstərilən qayda ilə tapılmasına baxaq. Bu məqsədlə 50.3 cədvəlindən istifadə edəcəyik. Həmin cədvəldə bəzi xanələrdə bir neçə dəfə determinant dalğa

funksiyası vardır. Bu determinantların bir-birindən asılı olmayan xətti kombinasiyalarından hər biri bir termə aiddir:

$${}^1_{\Delta} \text{ termi: } \Psi_{20}^{20} = U_1 \quad (51.12)$$

$$\Psi_{-20}^{20} = U_2$$

$${}^3_{\Sigma} \text{ termi: } \Psi_{01}^{01} = U_5$$

$$\Psi_{00}^{01} = aU_2 + bU_3 \quad (51.13)$$

$$\Psi_{0-1}^{01} = U_6$$

$${}^1_{\Sigma} \text{ termi: } \Psi_{00}^{00} = aU_2 + bU_3 \quad (51.14)$$

Qeyd edək ki, burada naməlum  $a$  və  $b$  əmsalları hər bir  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyası üçün məxsusidir. Bu əmsalları tapmaq üçün yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, (51.7)–(51.11) düsturlarından istifadə edəcəyik. Beləliklə, (51.11)-ə əsasən

$$(\hat{S}_x - i\hat{S}_y)\Psi_{01}^{01} = \sqrt{2}\Psi_{00}^{01} \quad (51.15)$$

yaza bilərik. Digər tərəfdən (51.13) və (51.10)-a əsasən

$$(\hat{S}_x - i\hat{S}_y)\Psi_{01}^{01} = (\hat{S}_x - i\hat{S}_y)U_5 = U_2 + U_3 \quad (51.16)$$

alırıq. (51.15) və (51.16) ifadələrinin müqayisəsindən isə  $\Psi_{00}^{01}$  funksiyasının aşkar ifadəsinin

$$\Psi_{00}^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3) \quad (51.17)$$

kimi olduğunu tapırıq.

(51.7), (51.8) və (51.17)-yə əsasən

$$\int \Psi_{00}^{*01} \Psi_{00}^{00} d\tau = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) = 0, \quad (51.18)$$

$$\int |\Psi_{00}^{00}|^2 d\tau = a^2 + b^2 = 1 \quad (51.19)$$

olduğunu bilərək və

$$a^2 + b^2 = 1 \quad (51.20)$$

$$a + b = 0$$

tənliklər sistemini həll edərək,  $a = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $b = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}$  və  $\Psi_{00}^{00}$  funksiyasının aşkar ifadəsini tapırıq:

$$\Psi_{00}^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3) \quad (51.21)$$

İndi isə  $\sigma_v$  əməliyyatına, yəni  $NH$  molekulunun oxundan keçən ixtiyari müstəvidə əksolunma əməliyyatına nəzərən (51.12)–(51.14)

kimi təyin olunan  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyasının simmetriya

xassələrini müəyyən edək. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki,  $\sigma_v$  əməliyyatı nəticəsində  $m$  kvant ədədi öz işarəsini dəyişir (§49).

$${}^3\Sigma \text{ termi: } \sigma_v \Psi_{01}^{01} = \sigma_v U_5 = -U_5 = -\Psi_{01}^{01} \quad (51.22)$$

$$\sigma_v \Psi_{00}^{01} = \sigma_v \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3) \right] = -\frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3) = -\Psi_{00}^{01} \quad (51.23)$$

$$\sigma_v \Psi_{0-1}^{01} = \sigma_v U_6 = -U_6 = -\Psi_{0-1}^{01} \quad (51.24)$$

Deməli,  ${}^3\Sigma$  terminin  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyalarının hər biri  $\sigma_v$  əməliyyatı nəticəsində öz işarəsini dəyişir. Məhz buna görə də həmin term  ${}^3\Sigma^-$  kimi işarə olunmalıdır.

$${}^1\Sigma \text{ termi: } \sigma_v \Psi_{00}^{00} = \sigma_v \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3) = \Psi_{00}^{00}. \quad (51.25)$$

Göründüyü kimi,  ${}^1\Sigma$  terminin dalğa funksiyası  $\sigma_v$  əməliyyatı zamanı öz işarəsini dəyişmir və ona görə də bu term  ${}^1\Sigma^+$  kimi işarə olunmalıdır.

$\Lambda \neq 0$  olan hallarda  $\sigma_v$  əməliyyatı nəticəsində  $\Psi_{MM_S}^{\Lambda S}$  dalğa funksiyası özünün kompleks qoşmasına çevrilməlidir:

$$\sigma_v \Psi_{MM_S}^{\Lambda S} = \Psi_{MM_S}^{*\Lambda S} \quad (51.26)$$

$NH$  molekulunun  ${}^1\Delta$  terminin dalğa funksiyaları üçün (51.26) şərti ödənilir:

$$\sigma_V \Psi_{20}^{20} = \sigma_V U_1 = U_1^* = \Psi_{20}^{*20} \quad (51.27)$$

$$\sigma_V \Psi_{-20}^{20} = \sigma_V U_4 = U_4^* = \Psi_{-20}^{*20} \quad (51.28)$$

(51.27) və (51.28) ifadələrini yazarkən ikiatomlu molekullar üçün molekulyar orbitaların (43.1) ümumi ifadəsi nəzərə alınmışdır.

Beləliklə,  $NH$  molekulunun əsas halının  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$  elektron konfigurasiyasına daxil olan termləri və onların  $\Psi_{MM_S}^{\Delta S}$  dalğa funksiyalarını tapmış oluruq:

$${}^3\Sigma^- \text{ termi: } \Psi_{01}^{01} = U_5$$

$$\Psi_{00}^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3) \quad (51.29)$$

$$\Psi_{0-1}^{01} = U_6$$

$${}^1\Delta \text{ termi: } \Psi_{20}^{20} = U_1 \quad (51.30)$$

$$\Psi_{-20}^{20} = U_4$$

$${}^1\Sigma^+ \text{ termi: } \Psi_{00}^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3) \quad (51.31)$$

## § 52. Qeyri-xətti molekulların hallarının təsnifatı

Qeyri-xətti çoxatomlu molekulların da elektron hallarının təsnifatı baxılan molekulun mənsub olduğu simmetriya qrupunun gətirilə bilməyən təsvirləri üzrə aparılır. Misal olaraq  $C_{2v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekullara ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  və s.) baxaq. Bu qrupun dörd simmetriya elementi vardır: vahid element  $I$ , ikitərtibli simmetriya oxu ( $180^\circ$  bucaq qədər dönmə)  $C_2$ , simmetriya oxundan keçən və bir-birinə perpendikulyar olan iki dənə simmetriya müstəvisi  $\sigma_V, \sigma_V'$ . Bu simmetriya qrupu dörd sinfə və deməli, dörd

dənə də gətirilə bilməyən təsvirə malikdir.  $C_{2v}$  qrupunun gətirilə bilməyən təsvirləri birölçülüdür və buna görə də həmin təsvirlərin hər biri öz xarakterinə bərabərdir. 52.1 cədvəlində  $C_{2v}$  qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinin xarakterləri verilmişdir. Bu gətirilə bilməyən təsvirlər  $A, B_1, B_2$  və  $B_3$  kimi işarə olunmuşdur.

Cədvəl 52.1

$C_{2v}$  simmetriya qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinin xarakterləri

$C_{2v}$	$I$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$A$	1	1	1	1
$B_1$	1	-1	-1	1
$B_2$	1	1	-1	-1
$B_3$	1	-1	1	-1

$C_{2v}$  simmetriya qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinin hamısı bir ölçülü olduğundan, bu simmetriya qrupuna mənsub olan molekulların enerji halları cırlaşmamış olacaqdır. Bu halların dalğa funksiyaları öz simmetriya xassələrinə görə, dörd gətirilə bilməyən təsvirə uyğun olaraq, dörd tipə bölünürlər. Bu halların bir hissəsi  $A$  gətirilə bilməyən təsvirinə aid olur. 52.1 cədvəldən göründüyü kimi, qrupun istənilən simmetriya əməliyyatı nəticəsində bu halların dalğa funksiyaları dəyişmir. Belə halları tam simmetrik hallar adlandırmaq qəbul olunmuşdur. Adətən sistemin ən kiçik enerjiyə malik olduğu hal (əsas hal) tam simmetrik hal olur. Halların digər hissəsi  $B_1$  gətirilə bilməyən təsvirinə aid olur. Bu halların dalğa funksiyaları  $C_2$  və  $\sigma_v$  simmetriya əməliyyatları nəticəsində öz işarəsini dəyişir.  $B_2$  və  $B_3$  gətirilə bilməyən təsvirlərinə aid olan daha iki növ hallar mümkündür.

Digər misal olaraq  $C_{3v}$  simmetriya qrupuna mənsub olan molekullara ( $NH_3, CH_3Cl$  və s.) baxaq.  $C_{3v}$  simmetriya qrupuna altı element daxildir: vahid element  $I$ , üç tərtibli iki dənə  $C_3$  oxu və üç dənə  $\sigma_v$  simmetriya müstəvisi. Bu simmetriya qrupunun 6 elementi üç sinfə bölünür və deməli, onun üç dənə gətirilə bilməyən təsviri

olmalıdır. Bu gətirilə bilməyən təsvirlərin xarakterləri 52.2 cədvəlində verilmişdir.

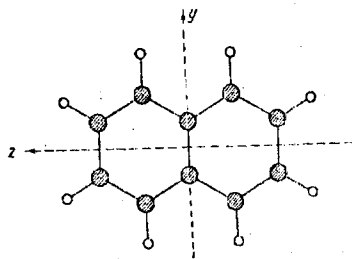
Cədvəl 52.2

$C_{3v}$  simmetriya qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinin xarakterləri

$C_{3v}$	$I$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A$	1	1	1
$B$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

Həmin gətirilə bilməyən təsvirlərdən ikisi ( $A$  və  $B$ ) birölçülüdür və sistemin cırlaşmamış iki növ hallarına uyğundur.  $C_{3v}$  qrupuna mənsub olan molekulda mümkün olan üçüncü növ hallar ikiölçülü  $E$  gətirilə bilməyən təsvirinə aiddir və ona görə də bu halların hər biri ikiqat cırlaşmış olmalıdır. Belə molekularda digər başqa hallar mövcud ola bilməz.

Nəhayət, üçüncü misal olaraq, naftalin molekulunun (şəkil 52.1) elektron hallarının təsnifatına baxaq. Bu molekul  $D_{2h}$  simmetriya qrupuna mənsubdur.  $D_{2h}$  qrupu 8 elementi olan Abel qrupudur: vahid element  $I$ , inversiya  $i$ , bir-birinə perpendikulyar olan üç dənə ox ətrafında  $180^\circ$  dönmə  $C_2^x, C_2^y, C_2^z$  və  $x, y, z$  oxlarına perpendikulyar olan müstəvilərdə əks olunma  $\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z$ .



Şəkil 52.1. Naftalin molekulunda ( $C_{10}H_8$ ) karbon (qara dairələr) və hidrogen (ağ dairələr) atomlarının yerləşməsi



$D_{2h}$  simmetriya qrupunun səkkiz dənə gətirilə bilməyən təsviri olduğundan naftalin molekulunda da səkkiz növ elektron halı mümkündür. Uyğun halların dalğa funksiyalarının çevrilməsi xassələrini xarakterizə edən gətirilə bilməyən təsvirlər 52.3 cədvəlində verilmişdir.

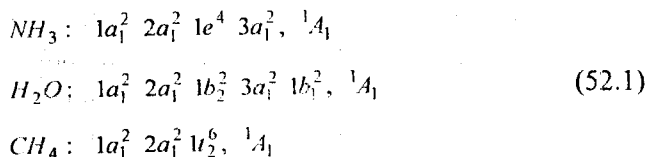
Cədvəl 52.3

 $D_{2h}$  qrupunun gətirilə bilməyən təsvirləri

$D_{2h}$	$I$	$i$	$C_2^x$	$C_2^y$	$C_2^z$	$\sigma^x$	$\sigma^y$	$\sigma^z$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{1u}$	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
$B_{1g}$	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1
$B_{2u}$	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	1	-1	1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1

Bir daha qeyd edək ki, bütün dayanıqlı molekulların əsas halı uyğun simmetriya qrupunun tam simmetrik gətirilə bilməyən təsvirinə aid olur. Simmetriya mərkəzi olmayan xətti molekullarda bu  $\Sigma^+$ , simmetriya mərkəzi olan xətti molekullarda  $\Sigma_g^+$ ,  $H_2O$  molekulunda  $A$ , naftalin molekulunda  $A_{1g}$  halıdır və s.

Qeyri-xətti molekulların molekulyar orbitalları baxılan molekulun mənsub olduğu simmetriya qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinin işarə olunduğu uyğun kiçik hərflərlə işarə olunur və molekulun elektron konfigurasiyası bu işarələmədən istifadə edilməklə yazılır. Məsələn,  $NH_3$ ,  $H_2O$  və  $CH_4$  molekullarının əsas halının elektron konfigurasiyası və əsas termi aşağıdakı kimi olur:



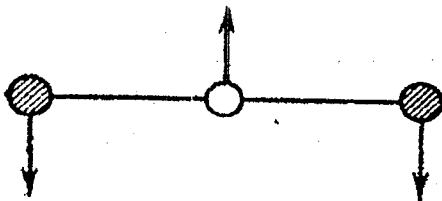
Burada  $CH_4$  molekulunun mənsub olduğu  $T_d$  simmetriya qrupunun birölcülü  $A_1$  və  $A_2$ , ikiölcülü  $E$  və üçölcülü  $T_1$  və  $T_2$  gətirilə bilməyən təsvirlərinə malik olduğunu xatırlamaq lazımdır.

Yuxarıda göstərilən misallarda molekulların elektron təbəqələri qapalıdır və əsas term  ${}^1A_1$  olur. Bu elektron konfigurasiyalarına uyğun olaraq hər bir molekulun əsas halı üçün Xartri-Fok metodunun determinant dalğa funksiyasını da yazmaq olar. Məsələn, metan ( $CH_4$ ) molekulunun əsas halı üçün Xartri-Fok determinantı aşağıdakı kimi yazıla bilər (spin kvant ədədinin  $-\frac{1}{2}$  qiymətinə malik olduğu molekulyar spin-orbitalın üstündə xətt qoyulmuşdur):

$$\Psi(CH_4, {}^1A_1) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \det\{1a_1 1\bar{a}_1 2a_1 2\bar{a}_1 1t_{2x} 1\bar{t}_{2x} 1t_{2y} 1\bar{t}_{2y} 1t_{2z} 1\bar{t}_{2z}\}. \tag{52.2}$$

Molekulların elektron hallarının yuxarıda göstərilən təsnifatı molekullarda atom nüvələrinin sükunətdə olduğu hal üçündür. Bu təsnifat nüvələrin öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında kiçik rəqsləri zamanı da təqribən ödəyir. Əgər molekulda atomların nüvələrinin rəqsləri kiçik rəqslər deyildirsə, onda nüvələrin tarazlıq vəziyyətlərindən meylləri bu təsnifatın kəskin dəyişməsinə səbəb olur. Nüvələrin tarazlıq vəziyyətlərindən meylləri molekulun simmetriyasının pozulmasına səbəb olarsa, bu, özünü həyəcanlaşmış elektron hallarında daha qabarıq surətdə büruzə verir. Məsələn, üçatomlu xətti molekula baxaq. Əsas halda bu molekul aksial simmetriya oxuna malikdir və onun  $\Pi, \Delta$  və s. elektron halları (termləri) ikiqat cırlaşmışdır. Rəqsi hərəkət zamanı nüvələrin öz tarazlıq vəziyyətlərindən meyl etməsi nəticəsində bu molekulun aksial simmetriyası pozulur (şəkil 52.2) və bu da cırlaşmanın aradan

qalxmasına səbəb olur. Məsələn, molekulda ikiqat cırlaşmış  $\pi$  elektron halına  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\varphi}$  və  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\varphi}$  dalğa funksiyaları uyğun gəlir.



Şəkil 52.2. Xətti üçatomlu molekulun aksial simmetriyasını pozan qeyri-simmetrik qərslər

Lakin nüvələrin tarazlıq vəziyyətlərindən 52.2 şəklində göstərilən meylləri nəticəsində bu hal

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}), \quad (52.3)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$$

dalğa funksiyalarına uyğun olan müxtəlif enerjili iki hala parçalanır. Öz tarazlıq vəziyyətlərindən meyl etmiş üç nüvədən keçən müstəvidə ( $\varphi$  bucağı bu müstəvidən hesablanır) əks olunmaya nəzərən  $\Psi_1$  funksiyası simmetrik,  $\Psi_2$  funksiyası isə antisimmetrikdir.

## VIII FƏSİL

### XARTRİ-FOK-RUTAN METODU

#### § 53. Molekulun tam elektron enerjisi

Məlumdur ki, MO LCAO metoduna görə (§11) molekulda hər bir elektronun halı molekulyar orbital (MO) adlanan  $u_i(\vec{r}) \equiv u_i(xyz)$  bielektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Burada  $i$ -uyğun molekulyar kvant ədədləri çoxluğu,  $\vec{r} \Rightarrow xyz$  isə elektronun fəza koordinatlarıdır. Elektronun spinini də nəzərə alan bielektronlu molekulyar dalğa funksiyası molekulyar spin-orbital (MSO) adlanır. Müəyyən şərtlər ödəndiklə molekulyar spin-orbitalı  $u_i$  molekulyar orbitalı ilə elektronun  $u_{m_s}(\sigma)$  spin funksiyasının hasilini kimi götürmək olar:

$$u_{\mu}(x) = u_{\mu}(xyz\sigma) = u_i(\vec{r})u_{m_s}(\sigma) \quad (53.1)$$

Burada

$$u_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s\sigma} \quad (53.2)$$

elektronun spin funksiyası,  $m_s = \pm 1/2$ -spin kvant ədədi,  $\sigma = \pm 1/2$ -spin koordinatıdır.

Kvant mexanikasından məlumdur ki, sərbəst elektronlar modelindən istifadə etdikdə  $N$  elektronlu molekulun elektron dalğa funksiyası elementləri  $u_{\mu}$  molekulyar spin-orbitaları olan  $N$  tərtibli bir (qapalı təbəqəli molekul) və ya bir neçə (açıq təbəqəli molekul) determinant kimi yazıla bilər. Bu determinantları ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(x_1)u_2(x_1)\dots u_N(x_1) \\ \dots \\ u_1(x_N)u_2(x_N)\dots u_N(x_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{u_1(x)u_2(x)\dots u_N(x)\} \quad (53.3)$$

Burada  $u_{\mu}(x_k)$  - (53.1) kimi təyin olunan molekulyar spin orbitallardır.

Belə fərz olunur ki, (53.3)-də  $u_i$  funksiyaları naməlumdur. Bu naməlum  $u_i$  funksiyalarını tapmaq üçün variasiya prinsipinə əsasən molekulun baxılan halının

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (53.4)$$

inteqralı ilə təyin olunan tam elektron enerjisinin minimum olması şərtindən istifadə etmək, yəni  $E$  enerjisinin  $u_i$  funksiyaları üzrə variasiyasını bu funksiyaların

$$\int u_i^* u_j dv = \delta_{ij} \quad (53.5)$$

ortonormallıq şərtini də nəzərə almaqla sifra bərabər götürmək lazımdır. Bunun nəticəsində  $u_i$  funksiyalarını tapmaq üçün Xartri-Fokun qeyri-xətti inteqro-diferensial tənliklər sistemi alınır.

(53.4) ifadəsində  $d\tau$ -bütün elektronların fəza koordinatları üzrə inteqrallama, spin koordinatları üzrə isə cəmləmə aparıldığını göstərir və simvolik olaraq aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$d\tau \Rightarrow \sum_{\sigma=\pm 1/2} dv \Rightarrow \sum_{\sigma_1=\pm 1/2} dv_1 \sum_{\sigma_2=\pm 1/2} dv_2 \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1/2} dv_N, \quad dv_i = dx_i dy_i dz_i. \quad (53.6)$$

Molekulun baxılan halını təsvir edən  $\Psi$  dalğa funksiyası ümumi şəkildə (53.3) determinant dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyaları kimi göstərilə bildiyindən (53.4) inteqralının hesablanması əslində molekulun  $\hat{H}$  Hamilton operatorunun (bax: (9.1))  $U$  determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə matris elementlərinin hesablanmasına gətirilir. Bundan başqa, molekulun elektron spektrlərinin nəzəri öyrənilməsi, elektrik multipol (dipol, kvadrupol və s.) momentlərinin, maqnit xassələrini xarakterizə edən parametrlərin hesablanması, molekulun bir çox fiziki və kimyəvi xassələrinin tədqiqi zamanı və s. müəyyən simmetrik skalyar operatorların matris elementlərini determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə hesablamaq zərurəti meydana çıxır. Ona görə də elektronların yerdəyişməsinə nəzərən simmetrik olan və bütün elektronlara təsir edən ixtiyari skalyar molekulyar  $\hat{M}$  operatorunun determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə

$$\langle M \rangle = \int U^* \hat{M} U d\tau \quad (53.7)$$

matris elementlərinin hesablanması qaydasını bilmək lazımdır. Burada  $U$  və  $V$  - (53.3) kimi təyin olunan determinant dağca funksiyalarıdır:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(x_1)u_2(x_1)\dots u_N(x_1) \\ \dots \\ u_1(x_N)u_2(x_N)\dots u_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad V = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} v_1(x_1)v_2(x_1)\dots v_N(x_1) \\ \dots \\ v_1(x_N)v_2(x_N)\dots v_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (53.8)$$

Determinantların məlum xassələrindən istifadə edərək (53.8) determinantlarını aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$U^* = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \prod_{\mu=1}^N u_{p\mu}^*(x_{p\mu}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \prod_{\mu=1}^N u_{p\mu}^*(x_{\mu}), \quad (53.9)$$

$$V = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \prod_{\mu=1}^N u_{p\mu}(x_{p\mu}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \prod_{v=1}^N u_{pv}(x_v). \quad (53.10)$$

Burada  $p$  üzrə cəm elektronların  $x \equiv xyz\sigma$  koordinatlarının və  $\mu \Rightarrow im_s$ ,  $v \Rightarrow jm'_s$  hallarının bir-birindən asılı olmayan bütün  $N!$  sayda yerdəyişmələri üzrə aparılır və özü də bu zaman cüt yerdəyişmələr üçün cəmin həddi «+», tək yerdəyişmələr üçün isə «-» işarəli götürülür.

(53.9) və (53.10) ifadələrini (53.7)-də yazsaq

$$\langle M \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \sum_p \prod_{\mu=1}^N u_{p\mu}^*(x_{p\mu}) \hat{M} \sum_Q \prod_{v=1}^N v_v(x_{Qv}) d\tau \quad (53.11)$$

olar.  $u_{\mu}(x_{\mu})$  və  $v_v(x_v)$  bielektronlu funksiyaların hamısı üçün koordinatlar eyni cür dəyişdiyindən (53.11)-dəki inteqralların hamısında bu dəyişənlərin yerini istənilən şəkildə dəyişmək mümkündür. Koordinatların yerlərinin belə dəyişmələri zamanı  $\hat{M}$  operatoru və deməli, (53.11) inteqralının qiyməti də dəyişmir. Ona görə də (53.11) ifadəsindəki cəmin hər bir həddinə  $p^{-1}$  yerdəyişməsini tətbiq edərək birinci hasildə koordinatların düzülüşünü normal ardıcılığa gətirmək olar:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \sum_p \prod_{\mu=1}^N u_{p\mu}^*(x_{\mu}) \hat{M} \sum_{Q'} \prod_{v=1}^N v_v(x_{Q'v}) d\tau. \quad (53.12)$$

Göstərmək olar ki, verilmiş istənilən  $p^{-1}$  üçün  $Q' = p^{-1}Q$  indeksi də  $N!$  sayda bütün yerdəyişmələri əhatə edir. Ona görə də  $Q' = p$  yazmaq olar. Bundan başqa, (53.12)-də birinci cəmdə bütün hədlər (yəni hasillərin hamısı) bir-birinə bərabər olduğundan,  $p$  üzrə cəmləmə  $\mu$  üzrə hasilin  $N!$ -a vurulmasına gətirir. Beləliklə, (53.12) ifadəsi aşağıdakı şəkllə düşür:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \int u_1^*(x_1) u_2^*(x_2) \dots u_N^*(x_N) \hat{M} \sum_p^{N!} v_1(x_{p1}) v_2(x_{p2}) \dots v_N(x_{pN}) d\tau = \\ &= \int u_1^*(x_1) u_2^*(x_2) \dots u_N^*(x_N) \hat{M} \sum_p^{N!} v_{p1}(x_{p1}) v_{p2}(x_{p2}) \dots v_{pN}(x_N) d\tau \end{aligned} \quad (53.13)$$

İndi isə ümumi şəkildə yazılmış (53.13) düsturundan istifadə edərək bəzi xüsusi hallar üçün  $\hat{M}$  operatorunun matris elementlərinin hesablanmasına baxaq.

1)  $\hat{M} = \text{const} \neq 0$ . Bu halda ümumiliyi pozmadan  $\hat{M} = 1$  götürə bilərik. Onda (53.13)-ü aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \int U^* V d\tau = \\ &= \sum_p \int u_1^*(x_1) v_{p1}(x_1) d\tau_1 \int u_2^*(x_2) v_{p2}(x_{p2}) d\tau_2 \dots \int u_N^*(x_N) \dots v_{pN}(x_N) d\tau_N \end{aligned} \quad (53.14)$$

Birelektronlu funksiyaların ortonormallıq xassəsinə görə (53.14)-də bütün  $i$ -lər üçün yalnız  $u_i = v_{pi}$  olduqda  $\langle M \rangle \neq 0$  olar. Fərz edək ki, (53.8)  $U$  və  $V$  determinantları bir-birinə bərabərdir ( $U \equiv V$ ) və özü də bir-birinin eyni olan bütün uyğun birelektronlu funksiyalar bu determinantlarda eyni qayda üzrə yerləşmişlər. Onda yalnız eynilik yerdəyişməsi  $p=1$  üçün (53.14) inteqralı sıfırdan fərqli olar. Əgər  $U$  və  $V$  determinantlarında, heç olmazsa, bir dənə birelektronlu funksiyalar (yəni, determinantların bir dənə sütunları) bir-birindən fərqlidirsə, onda  $\langle M \rangle = 0$  olar. Beləliklə,

$$\int U^* V d\tau = \begin{cases} 1, & U \equiv V, \quad u_\mu = v_\mu \\ 0, & U \neq V, \quad u_k \neq v_k \quad \text{və s.} \end{cases} \quad (53.15)$$

2)  $\hat{M} = \sum_{\mu=1}^N \hat{f}(x_{\mu})$ . Burada  $\hat{f}(x_{\mu})$ -  $\mu$ -cü elektrona aid olan birelektronlu operatorudur. Bu halda (53.13) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \int U^* \left[ \sum_{\mu} \hat{f}(x_{\mu}) \right] U d\tau = \\ &= \sum_{\mu} \sum_p \int u_1^*(x_1) v_{p1}(x_1) d\tau_1 \dots \int u_{\mu}^*(x_{\nu}) \hat{f}(x_{\mu}) v_{p\mu}(x_{\mu}) d\tau_{\mu} \dots \\ &\dots \int u_N^*(x_N) v_{pN}(x_N) d\tau_N \end{aligned} \quad (53.16)$$

(53.16) ifadəsində müəxtəlif variantlara baxaq.

a)  $U$  və  $V$  determinantlarında bütün uyğun birelektronlu funksiyalar eynidir:  $u_{\mu} = v_{\mu}$ , yəni  $U \equiv V$ . Bu halda (53.16)-da yalnız  $p=1$  eynilik yerdəyişməsi üçün  $\langle M \rangle \neq 0$  olur:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \int u^* \left[ \sum_{\mu} \hat{f}(x_{\mu}) \right] U d\tau = \\ &= \sum_{\mu} \int u_1^*(x_1) \hat{f}(x_1) u_{\mu}(x_1) d\tau_1 = \sum_{\mu} \langle u_{\mu} | \hat{f} | u_{\mu} \rangle \end{aligned} \quad (53.17)$$

Burada  $x_{\mu} \rightarrow x_1$ ,  $d\tau_{\mu} \rightarrow d\tau_1$  əvəzləməsi edilmişdir.

b)  $U$  və  $V$  determinantlarında yalnız bir dənə brelektronlu funksiyalar fərqlidir ( $u_k \neq v_k$ ), qalanların hamısı eynidir. Bu halda da yalnız  $p=1$  eynilik yerdəyişməsi üçün  $\langle M \rangle \neq 0$  ola bilər:

$$\langle M \rangle = \int u_k^*(x_1) \hat{f}(x_1) v_k(x_1) d\tau_1 = \langle u_k | \hat{f} | v_k \rangle \quad (53.18)$$

v)  $U$  və  $V$  determinantlarında iki və daha çox birelektronlu funksiyalar (sütunlar) bir-birindən fərqlidir:  $u_k \neq v_k$ ,  $u_j \neq v_j$  və s. Bu halda (53.16) inteqralı sıfıra bərabər olur:

$$\langle M \rangle = \int u^* \left[ \sum_{\mu=1}^N \hat{f}(x_{\mu}) \right] U d\tau = 0 \quad (53.19)$$

Beləliklə, (53.17)-(53.19) ifadələrini birləşdirərək



$$\int U^* \left[ \sum_{\mu=1}^N \hat{f}(x_{\mu}) \right] V d\tau =$$

$$\begin{cases} \sum_{\mu} \langle u_{\mu} | \hat{f} | u_{\mu} \rangle, & U \equiv V, \quad u_{\mu} = v_{\mu} \\ \langle u_k | \hat{f} | v_k \rangle, & U \neq V, \quad u_k \neq v_k \\ 0, & U \neq V, \quad u_k \neq v_k, u_j \neq v_j \end{cases} \quad (53.20)$$

və s.

yaza bilərik.

$$3) \quad \hat{M} = \sum_{\mu < \nu} \hat{f}(x_{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \hat{f}(x_{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \sum' \hat{f}(x_{\mu\nu}). \quad \text{Burada } \hat{f}(x_{\mu\nu})$$

ikielektronlu operator olub,  $\mu$  və  $\nu$ -cü elektronlara aiddir. Bu halda (53.13) aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \int U^* \left[ \sum_{\mu < \nu} \hat{f}(x_{\mu\nu}) \right] V d\tau = \\ &= \sum_{\mu < \nu} \sum_p \int u_1^*(x_1) v_{p1}(x_1) d\tau_1 \int u_2^*(x_2) v_{p2}(x_2) d\tau_2 \dots \\ &\dots \int u_{\mu}^*(x_{\mu}) u_{\nu}^*(x_{\nu}) [\hat{f}(x_{\mu\nu})] v_{p\mu}(x_{\mu}) v_{p\nu}(x_{\nu}) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} \dots \\ &\dots \int u_N^*(x_N) v_{pN}(x_N) d\tau_N. \end{aligned} \quad (53.21)$$

(53.21) ifadəsində müəxtəlif variantlara baxaq.

a)  $U$  və  $V$  determinantlarında bütün uyğun bielektronlu funksiyalar bir-birinə bərabərdir, yəni  $U \equiv V$ . Onda yalnız  $p=1$  və  $p = p_{\mu\nu}$  kimi iki dənə yerdəyişmə üçün  $\langle M \rangle \neq 0$  olur:

$$\begin{aligned} \int U^* \left[ \sum_{\mu < \nu} \hat{f}(x_{\mu\nu}) \right] U d\tau &= \sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) = \\ &= \sum_{\mu < \nu} \left[ \langle u_{\mu} u_{\nu} | \hat{f}(x_{12}) | u_{\mu} u_{\nu} \rangle - \langle u_{\mu} u_{\nu} | \hat{f}(x_{12}) | u_{\mu} u_{\nu} \rangle \right]. \end{aligned} \quad (53.22)$$

Burada mənfi işarəsi  $p_{\mu\nu}$  yerdəyişməsinin tək olması nəticəsində yaranır və

$$J_{\mu\nu} = \int u_{\mu}^*(x_1) u_{\nu}^*(x_2) \hat{f}(x_{12}) u_{\mu}(x_1) u_{\nu}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle u_{\mu} u_{\nu} | \hat{f} | u_{\mu} u_{\nu} \rangle, \quad (53.23)$$

$$K_{\mu\nu} = \int u_{\mu}^*(x_1) u_{\nu}^*(x_2) \hat{f}(x_{12}) u_{\nu}(x_1) u_{\mu}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle u_{\mu} u_{\nu} | \hat{f} | u_{\nu} u_{\mu} \rangle \quad (53.24)$$

işarə edilmişdir.

b)  $U$  və  $V$  determinantlarında iki və daha çox birelektionlu funksiyalar (sütunlar) fərqlidir ( $u_k \neq v_k$ ), qalanlar isə eynidir:

$$\langle M \rangle = \sum_{\mu=1(\mu \neq k)}^N \left[ \langle u_{\mu} u_k | \hat{f}(x_{12}) | u_{\mu} u_k \rangle - \langle u_{\mu} u_k | \hat{f}(x_{12}) | u_k u_{\mu} \rangle \right]. \quad (53.25)$$

v)  $U$  və  $V$  determinantlarında iki dəfə birelektionlu funksiyalar (sütunlar) fərqlidir ( $u_k \neq v_k, u_j \neq v_j$ ), qalanlar isə eynidir.

Onda

$$\langle M \rangle = \langle u_k u_j | \hat{f}(x_{12}) | v_k v_j \rangle - \langle u_k u_j | \hat{f}(x_{12}) | v_j v_k \rangle \quad (53.26)$$

alınır.

q)  $U$  və  $V$  determinantlarında üç və daha çox uyğun birelektionlu funksiyalar bir-birindən fərqlidir ( $u_k \neq v_k, u_j \neq v_j, u_{\ell} \neq v_{\ell}$ ), qalanlar isə eynidir. Onda

$$\langle M \rangle = \int U^* \left[ \sum_{\mu < \nu}^N \hat{f}(x_{\mu\nu}) \right] V d\tau = 0 \quad (53.27)$$

olur.

Beləliklə,  $\hat{M} = \sum_{\mu < \nu}^N \hat{f}(x_{\mu\nu})$  operatorunun determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə matris elementləri, (53.22)–(53.27) ifadələrinə əsasən, aşağıdakı düsturla hesablanı bilər:

$$\begin{aligned}
 & \int U^* \left[ \sum_{\mu=1}^N \hat{f}(x_{\mu\nu}) \right] V d\tau = \\
 & = \begin{cases} \sum_{\mu < \nu} \left[ \langle u_{\mu} u_{\nu} | \hat{f}(x_{12}) | u_{\mu} u_{\nu} \rangle - \langle u_{\mu} u_{\nu} | \hat{f}(x_{12}) | u_{\nu} u_{\mu} \rangle \right], & U \equiv V, \quad u_{\mu} = v_{\mu} \\ \sum_{\mu=1(\mu \neq k)} \left[ \langle u_{\mu} u_k | \hat{f}(x_{12}) | u_{\mu} v_k \rangle - \langle u_{\mu} u_k | \hat{f}(x_{12}) | v_k u_{\mu} \rangle \right], & U \neq V, \quad u_k \neq v_k \\ \langle u_k u_j | \hat{f}(x_{12}) | v_k v_j \rangle - \langle u_k u_j | \hat{f}(x_{12}) | v_j v_k \rangle, & U \neq V, \quad u_k \neq v_k, \quad u_j \neq v_j \\ 0, & U \neq V, \quad u_k \neq v_k, \quad u_j \neq v_j, \quad u_{\ell} \neq v_{\ell} \quad \text{və s.} \end{cases} \\
 & \quad \quad \quad (53.28)
 \end{aligned}$$

Qeyd edək ki, (53.15), (53.20) və (53.28) düsturları determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə skalyar simmetrik operatorların matris elementlərinin hesablanması haqqında teoremin riyazi ifadəsidir. Bu teoremdən istifadə edərək (53.4) düsturuna əsasən atomun tam elektron enerjisini hesablaya bilərik. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, bu məqsədlə molekulun qeyri-relyativistik yaxınlaşmada

$$\hat{H} = \hat{F}_1 + \hat{F}_2 \quad (53.29)$$

Hamilton operatorunun determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə

$$E = \int U \hat{H} V d\tau \quad (53.30)$$

matris elementlərini hesablamaq lazımdır.

(53.29)-da aşağıdakı işarələmələr qəbul edilmişdir (bax: (9.1)):

$$\hat{F}_1 = \sum_{\mu=1}^N \hat{f}(x_{\mu}), \quad (53.31)$$

$$\hat{F}_2 = \sum_{\mu < \nu} \hat{f}(x_{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \hat{f}(x_{\mu\nu}), \quad (53.32)$$

$$\hat{f}(x_{\mu}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a \frac{z_a e^2}{r_{a\mu}}, \quad (53.33)$$

$$\hat{f}(x_{\mu\nu}) = \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (53.34)$$

(53.29), (53.31)-(53.34) ifadələrini və  $U \equiv V$  halı üçün (53.20) və (53.28) düsturlarını (53.30)-da yazaraq

$$E = \int U^* \hat{H} U d\tau = \sum_{\mu=1}^N f_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (53.35)$$

$$f_{\mu} = \int u_{\mu}^*(x_1) \hat{f}(x_1) u_{\mu}(x_1) d\tau =$$

$$= \int u_{\mu}^*(x_1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{z_a e^2}{r_{a1}} \right] u_{\mu}(x_1) d\tau_1 \quad (53.36)$$

$$J_{\mu\nu} = \int u_{\mu}^*(x_1) u_{\nu}^*(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} u_{\mu}(x_1) u_{\nu}(x_2) d\tau_2, \quad (53.37)$$

$$K_{\mu\nu} = \int u_{\mu}^*(x_1) u_{\nu}^*(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} u_{\nu}(x_1) u_{\mu}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (53.38)$$

işarə edilmişdir. (53.1) ifadəsinə uyğun olaraq  $\mu$  və  $\nu$  üzrə cəmlər elektronların halları üzrə aparılır:  $\mu \Rightarrow im_s, \nu \Rightarrow jm'_s, x_1 \Rightarrow x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \Rightarrow \bar{r}_1 \sigma_1, x_2 \Rightarrow x_2 y_2 z_2 \sigma_2 \Rightarrow \bar{r}_2 \sigma_2$ . Burada  $i, j$  elektronun halını təsvir edən molekulyar orbitala uyğun kvant ədədləri çoxluğunu,  $\bar{r}_k$ -elektronun fəza koordinatlarını ( $x_k y_k z_k$ ) göstərir,  $\sigma = +1/2, -1/2$ -elektronun spin koordinatı,  $m_s = +1/2, -1/2$ -elektronun spin kvant ədədidir. (53.36)-(53.38) ifadələrində  $d\tau_k$  həcm elementi  $k$ -cı elektronun fəza koordinatları üzrə inteqrallama, spin koordinatları üzrə isə cəmləmə aparıldığını göstərir və simvolik olaraq bu, belə yazılır:  $d\tau_k \Rightarrow \sum_{\sigma_k = \pm 1/2} dV_k = \sum_{\sigma = \pm 1/2} dx_k dy_k dz_k$ . Bu

işarələmələri, (53.1) ifadəsini və  $u_{m_s}(\sigma)$  spin funksiyaları üçün

$$\sum_{\sigma = \pm 1/2} u_{m_s}(\sigma) u_{m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s} \quad (53.39)$$

ortonormallıq şərtini nəzərə almaqla (53.36)-(53.38) ifadələrində spin koordinatları üzrə cəmləmə aparsaq

$$f_{\mu} = f_i, \quad J_{\mu\nu} = J_{ij}, \quad K_{\mu\nu} = \delta_{m_s m'_s} K_{ij} \quad (53.40)$$

alarıq. Burada

$$f_i = f_{ii} = \int u_i^*(\bar{r}_1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{z_a e^2}{r_{a1}} \right] u_i(\bar{r}_1) d\tau_1 = \langle i | \hat{f} | i \rangle, \quad (53.41)$$

$$J_{ij} = J_{ii, jj} = \int u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) dv_1 dv_2 = \langle ij | \frac{e^2}{r_{12}} | ij \rangle, \quad (53.42)$$

$$K_{ij} = K_{ii, jj} = \int u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} u_j(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_2) dv_1 dv_2 = \langle ij | \frac{e^2}{r_{12}} | ji \rangle \quad (53.43)$$

işarə edilmişdir.

Beləliklə, (53.35) ifadəsi aşağıdakı şəkllə düşür:

$$E = \sum_{\mu} f_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} (J_{\mu\nu} - \delta_{m_{\mu} m_{\nu}} K_{\mu\nu}) \quad (53.44)$$

Bu ifadə həm açıq, həm də qapalı təbəqəli molekulların hallarını təsvir edən (53.3) determinantları üçün doğrudur. Bir qədər sonra görəəcəyik ki, qapalı təbəqəli molekullar üçün (53.44) bir az da sadələşərək qapalı təbəqəli molekulun tam elektron enerjisinin ümumi ifadəsinə çevrilir. İndi isə yeri gəlmişkən qeyd edək ki, Hundun təcrübi faktlar əsasında tapdığı qayda (53.44) ifadəsindən dərhal alınır. Belə ki, açıq təbəqəli molekullarda elektronların spinlərinin imkan daxilində bir-birinə paralel yönəldiyi halda  $\delta_{m_{\mu} m_{\nu}} = 1$  olur və molekulun tam elektron enerjisi kiçik qiymət alır, yəni belə hal enerji baxımından daha əlverişli olur.

Qapalı təbəqəli molekullar üçün (53.3) determinant dağla funksiyası aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$U = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \det \left\{ u_1(\vec{r}) u_{1/2}(\sigma) u_1(\vec{r}) u_{-1/2}(\sigma) \dots u_n(\vec{r}) u_{1/2}(\sigma) u_n(\vec{r}) u_{-1/2}(\sigma) \right\}. \quad (53.45)$$

Burada  $u_{\mu}$  molekulyar spin-orbitallarının (MSO) sayı  $N = 2n$ ,  $u_i$  molekulyar orbitallarının (MO) sayı isə  $n = N/2$  olur.

(53.45)-i nəzərə almaqla (53.44)-də  $m_{\mu}$  və  $m_{\nu}$  kvant ədədləri üzrə cəmləmə aparsaq, qapalı təbəqəli molekulun tam elektron enerjisi üçün

$$E_q = 2 \sum_{i=1}^n f_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (53.46)$$

ümumi ifadəsini alarıq.

(53.42) və (53.43) kimi təyin olunan  $J_{ij}$  və  $K_{ij}$  kəmiyyətləri, uyğun olaraq, Kulon və mübadilə inteqralları adlanır. Bu inteqralları

$$\rho_i(\vec{r}) = -eu_i(\vec{r})u_i^*(\vec{r}) \quad (53.47)$$

Kulon və

$$\rho_j(\vec{r}) = -eu_j(\vec{r})u_j^*(\vec{r}) \quad (53.48)$$

mübadilə yük sıxlıqları vasitəsilə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$J_{ij} = \iint \rho_i^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_j(\vec{r}_2) dv_1 dv_2, \quad (53.49)$$

$$K_{ij} = \iint \rho_{ij}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_{ij}(\vec{r}_2) dv_1 dv_2. \quad (53.50)$$

Qeyd edək ki, mübadilə inteqralı  $K_{ij}$  heç də Kulon inteqralı  $J_{ij}$  kimi aydın klassik mənaya malik deyildir və onun klassik analoqu yoxdur. (53.48) və (53.50) ifadələrində eyni bir elektronun koordinatları həm  $u_i$ , həm də  $u_j$  funksiyasının arqumentləri olur, yəni elektron eyni zamanda həm  $u_i$ , həm də  $u_j$  halında yerləşir. Başqa sözlə, elektronlar öz hallarını bir-biri ilə mübadilə edirlər.  $K_{ij}$  mübadilə inteqralına uyğun olan enerji, yəni mübadilə enerjisi belə bir mühüm faktı nəzərə alır ki, elektron öz-özü ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Məhz buna görə də (53.46) ifadəsindəki ikiqat cəmdə  $i \neq j$  şərti yoxdur. Doğrudan da, (53.42) və (53.43) ifadələrindən görüldüyü kimi,  $i = j$  olduqda  $J_{ii} = K_{ii}$  olur və heç bir dağılma baş vermir.

Açıq təbəqəli molekulun baxılan halını təsvir edən  $\Psi$  dalğa funksiyası, ümumiyyətlə, bir neçə (53.3) kimi determinant dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində olduğundan, bu halda molekulun (53.4) düsturu ilə, determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə skalyar simmetrik operatorların (baxılan halda molekulun  $\hat{H}$  Hamilton operatorunun) matris elementlərinin hesablanması haqqında yuxarıda şərh olunmuş teoremdən istifadə etməklə hesablanmış tam elektron enerjisinin (53.46)-ya oxşar olaraq, ümumi şəkildə

$$E_a = 2 \sum_i g_i f_i + \sum_{ijkl} (2A_{ij,kl} J_{ij,kl} - B_{ij,kl} K_{ij,kl}) \quad (53.51)$$

kimi ifadə ilə təyin olunduğunu qəbul etmək olar. Burada  $f_i$ ,  $J_{ij,kl}$  və  $K_{ij,kl}$  kəmiyyətləri (53.41)–(53.43) kimi təyin olunurlar və  $g_i$ ,  $A_{ij,kl}$  və  $B_{ij,kl}$  naməlum əmsallardır. Bu əmsalları (53.4) və (53.51) ifadələrini bir-biri ilə müqayisə edərək tapmaq olar.

Qeyd edək ki, qapalı təbəqəli molekullar üçün  $g_i$ ,  $A_{ij,kl}$  və  $B_{ij,kl}$  əmsalları Kronekerin  $\delta$ -simvolu vasitəsilə aşağıdakı kimi ifadə olunurlar:

$$g_i = \delta_{ii}, \quad A_{ij,kl} = \delta_{ij} \cdot \delta_{kl}, \quad B_{ij,kl} = \delta_{ij} \cdot \delta_{kl} \quad (53.52)$$

Deməli, (53.51) ifadəsi həm açıq, həm də qapalı təbəqəli molekullar üçün yararlı olduğundan deyə bilərik ki, o, ixtiyari molekulun tam elektron enerjisinin ümumi ifadəsidir.

## § 54. Molekullar üçün Xartri-Fok metodu

[ Məlumdur ki, çoxelektronlu atomlar üçün Şredinger tənliyini həll etmək məqsədilə Xartri metod təkilməmişdir və bu metod sonradan Fok tərəfindən təkmilləşdirilmişdir. Xartri metodunun əsas ideyası ondan ibarətdir ki, atomda hər bir elektron nüvənin və bütün digər elektronların yaratdığı «öz-özünə qararlaşmış sahə» adlanan effektiv bir sahədə başqa elektronlardan asılı olmayaraq hərəkət edir. Elektronların bir-birindən asılı olmayaraq hərəkət etməsi belə mənada başa düşülməlidir ki, [hər bir elektron özünün  $\varphi_\mu(x_\mu)$  dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Xartri metodundan istifadə etdikdə məhz hər bir elektron üçün bu  $\varphi_\mu(x_\mu)$  funksiyasını tapmağa prinsipcə imkan verən tənliklər sistemi alınır.

Lakin Xartri metodu atomun elektron dalğa funksiyasının simmetriya xassələrini, yeni atomda iki elektronun yerinin dəyişməsinə nəzərən bu funksiyanın antisimmetrik olmasını, başqa sözlə, elektronların seçilməzliyini nəzərə almır. Fok sınaq dalğa

funksiyasını elektronların yerdəyişməsinə nəzərən simmetriyanı düzgün nəzərə alan determinant dalğa funksiyası kimi götürərək Xartri metodunu təkmilləşdirmişdir.

Sərbəst elektronlar modelindən istifadə etdikdə Xartri-Fok metodunu molekulara da tətbiq etmək olar.

Qapalı təbəqəli molekulun halını təsvir edən (53.45) determinant dalğa funksiyasında birelektronlu  $u_{\mu}(x) = u_i(xyz)$  molekulyar orbitalları naməlum funksiyalardır. Onları tapmaq üçün variasiya prinsipindən (molekulun (53.46) tam elektron enerjisinin minimum olması, yəni  $E_q$  enerjisinin  $u_i$ -lərə görə variasiyasının sıfıra bərabər olması ( $\delta E_q = 0$ ) şərtindən) istifadə edilir. Bu məqsəldə aşağıdakı kimi təyin olunan  $\hat{J}_i$  Kulon və  $\hat{K}_i$  mübadilə operatorları daxil edirlər:

$$\hat{J}_i(\bar{r}_1)\varphi(\bar{r}_1) = \left[ \int \frac{u_i^*(\bar{r}_2)u_i(\bar{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right] \varphi(\bar{r}_1), \quad (54.1)$$

$$\hat{K}_i(\bar{r}_1)\varphi(\bar{r}_1) = \left[ \int \frac{u_i^*(\bar{r}_2)\varphi(\bar{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right] u_i(\bar{r}_1). \quad (54.2)$$

Göründüyü kimi,  $\hat{J}_i$  və  $\hat{K}_i$ -xətti və özünəqoşma operatorlardır.

(54.1) və (54.2) ifadələrindən istifadə etməklə (53.42) və (53.43) Kulon və mübadilə inteqralların birelektronlu inteqrallar kimi yazmaq olar:

$$J_{ij} = \int u_i^*(\bar{r}_1)\hat{J}_j(\bar{r}_1)u_i(\bar{r}_1)dv_1 = \int u_j^*(\bar{r}_2)\hat{J}_i(\bar{r}_2)u_j(\bar{r}_2)dv_2 = J_{ji}, \quad (54.3)$$

$$K_{ij} = \int u_i^*(\bar{r}_1)\hat{K}_j(\bar{r}_1)u_i(\bar{r}_1)dv_1 = \int u_j^*(\bar{r}_2)\hat{K}_i(\bar{r}_2)u_j(\bar{r}_2)dv_2 = K_{ji}. \quad (54.4)$$

Variasiyalama yolu ilə elə  $u_i$  molekulyar orbitalları tapılmalıdır ki, onlar vasitəsilə hesablanmış (53.46) tam elektron enerjisi minimum olsun. Bu məqsədlə (53.41), (54.3) və (54.4) ifadələrindən istifadə etməklə molekulun tam elektron enerjisi üçün (53.46) düsturunu

$$E_q = 2\sum_i \int u_i^*(1)\hat{f}u_i(1)dv_1 + \sum_{ij} \int u_i^*(1)[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]u_i(1)dv_1 \quad (54.5)$$

kimi yazaraq  $u_i$  molekulyar orbitalları üçün



$$\int u_j^*(1)u_j(1)dv_1 = \delta_{jj} \quad (54.6)$$

ortonormallıq şərtini də nəzərə almaqla  $E_q$  enerjisinin bütün  $u_i$  funksiyalarına görə variasiyalamaq lazımdır (yazılışı sadələşdirmək naminə elektronların fəza koordinatları toplusunu  $\vec{r}_1 \rightarrow 1$  və  $\vec{r}_2 \rightarrow 2$  kimi işarə etmək əlverişlidir):

$$\begin{aligned} \delta E_q &= 2\sum_i \delta f_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) = \\ &= 2\sum_i \int \delta u_i^* \hat{f} u_i(1) dv_1 + 2\sum_i \int u_i^* \hat{f} \delta u_i(1) dv_1 + \\ &+ \sum_{ij} \left\{ \int \delta u_i^*(1) [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] u_j(1) dv_1 + \right. \\ &+ \left. \int u_i^*(1) [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] u_j(1) dv_1 \right\} + \\ &+ \sum_{ij} \left\{ \int \delta u_j^*(2) [2\hat{J}_i(2) - \hat{K}_i(2)] u_i(2) dv_2 + \right. \\ &+ \left. \int u_j^*(2) [2\hat{J}_i(2) - \hat{K}_i(2)] u_i(2) dv_2 \right\} \end{aligned}$$

Burada bərabərliyin sağ tərəfində ikinci böyük mütərizədə olan hədlərdə  $i$  və  $j$  indekslərinin yerini dəyişək ( $i \leftrightarrow j$ ), ikinci elektronun koordinatlarının əvəzinə birinci elektronun koordinatlarını yazsaq ( $2 \rightarrow 1$ ) və  $\hat{f}$ ,  $\hat{J}_i$  və  $\hat{K}_i$  operatorlarının ermit (özünəqoşma) olması xassəsindən istifadə etsək

$$\begin{aligned} \delta E_q &= 2\sum_i \int \delta u_i^* \left[ \hat{f} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] u_i dv_1 + \\ &+ 2\sum_i \int \delta u_i \left[ \hat{f}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] u_i^* dv_1 \end{aligned} \quad (54.7)$$

olar.

(54.6) ortonormallıq şərti ödəndiyindən (54.7)-yə daxil olan  $\delta u_i$  və  $\delta u_i^*$  variasiyalarının heç də hamısı bir-birindən xətti asılı olmur. (54.6)-ya əsasən  $\delta u_i$  və  $\delta u_i^*$  variasiyaları aşağıdakı əlavə şərtə də tabedirlər:

$$\int (\delta u_i^*) u_j dv_1 + \int (\delta u_j) u_i^* dv_1 = 0. \quad (54.8)$$

Burada  $\delta u_i$  və  $\delta u_i^*$  hər biri ayrılıqda bir-birindən xətti asılı olmayan variasiyalar hesab olunurlar.

Bir-birindən xətti asılı olan variasiyaları yox etmək üçün (54.8)-i Laqranjın qeyri-müəyyən  $\lambda_{ji} = 2\varepsilon_{ji}$  vuruğuna vuraraq (54.7)-dən çıxdıqdan sonra alınan ifadəni sıfıra bərabər etmək lazımdır. Bunun üçün (54.8)-də əvvəlcə aşağıdakı çevirmələri aparaq:

$$\begin{aligned} & 2\sum_{ij} \varepsilon_{ji} [(\delta u_i^*) u_j dv_1 + 2\sum_{ij} \varepsilon_{ji} [(\delta u_j) u_i^* dv_1 = \\ & = 2\sum_{ij} \varepsilon_{ji} [(\delta u_i^*) u_j dv_1 + 2\sum_{ij} \varepsilon_{ij} [(\delta u_i) u_j^* dv_1 = 0. \end{aligned} \quad (54.9)$$

Burada ikinci həddə  $i$  və  $j$  indekslərinin yeri dəyişdirilmişdir ( $i \leftrightarrow j$ ).

(54.7)-dən (54.9)-u çıxsaq

$$\begin{aligned} \delta E'_q = & 2\sum_i [(\delta u_i^*) \left\{ \hat{f} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} u_i - \sum_j \varepsilon_{ji} u_j \left. \right\} dv_1 + \\ & + 2\sum_j [(\delta u_j) \left\{ \hat{f}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} u_i^* - \sum_j \varepsilon_{ij} u_j^* \left. \right\} dv_1 = 0 \end{aligned} \quad (54.10)$$

alırıq. Burada  $\delta u_i$  və  $\delta u_i^*$  bir-birindən xətti asılı olmayan variasiyalar olduğundan (54.10) bərabərliyinin ödənməsi üçün onların əmsalları sıfıra bərabər olmalıdır, yəni

$$\left[ \hat{f} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] u_i = \sum_j \varepsilon_{ji} u_j, \quad (54.11)$$

$$\left[ \hat{f}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] u_i^* = \sum_j \varepsilon_{ij} u_j^* \quad (54.12)$$

tənlikləri ödənməlidir.

(54.12) tənliyinin kompleks qoşmasını (54.11)-dən çıxsaq

$$\sum_j (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ij}^*) u_j = 0 \quad (54.13)$$

alırıq.  $u_j$  molekulyar orbitalları bir-birindən xətti asılı olmadığından (əks təqdirdə determinant dalğa funksiyası sıfıra bərabər olardı), (54.13) bərabərliyinin ödənməsi üçün

$$\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ij}^* = 0, \quad \varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^* \quad (54.14)$$

şərti ödənməlidir. Bu isə o deməkdir ki,  $\varepsilon$  matrisi özünə qoşma (ermit) matrisidir. Məhz buna görə də (54.11) və (54.12) tənlikləri bir-birinə ekvivalentdir və onlardan yalnız birini götürmək lazımdır.

Beləliklə, birelektronlu  $u_i$  funksiyalarını, yəni naməlum  $u_i$  molekulyar orbitallarını tapmaq üçün

$$\hat{F}u_i = \sum_j \varepsilon_{ji} u_j \quad (54.15)$$

tənliklər sistemi alınır. Burada

$$\hat{F} = \hat{f} + \hat{G},$$

$$\hat{f} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_a \frac{z_a e^2}{r_{a1}}, \quad (54.16)$$

$$\hat{G} = \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

işarə edilmişdir və  $\hat{F}$ -Xartri-Fok operatoru,  $\hat{f}$ -birelektronlu operator,  $\hat{G}$ - elektron qarşılıqlı təsiri operatoru adlanır.

(54.15) tənliyini matris şəklində aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\hat{F}\Phi = \Phi\varepsilon. \quad (54.17)$$

Burada  $\Phi$  və  $\varepsilon$  matrisləri aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\Phi = (u_1 u_2 \dots u_n), \quad (54.18)$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} \dots \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} \dots \varepsilon_{2n} \\ \dots & \dots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{n2} \dots \varepsilon_{nn} \end{pmatrix}. \quad (54.19)$$

$\Phi$  sətir matrisini  $A$  unitar matrisi vasitəsilə çevirməyə uğradaq. Bu məqsədlə (54.17) tənliyini sağ tərəfdən  $A$  matrisinə vuraq və unitar matris üçün  $A^+A = AA^+ = I$  və ya  $A^+ = A^{-1}$  olduğunu ( $I$ -vahid matrisdir) nəzərə almaqla aşağıdakı kimi işarələmələr daxil edək:

$$\Phi A = \Phi', \quad \Phi \varepsilon A = \Phi A A^+ \varepsilon A = \Phi' \varepsilon'. \quad (54.20)$$

Onda (54.17) aşağıdakı şəkllə düşər

$$\hat{F}\Phi' = \Phi' \varepsilon'. \quad (54.21)$$

Burada

$$\Phi' = \Phi A, \quad u'_i = \sum_j A_{ji} u_j, \quad \varepsilon' = A^+ \varepsilon A \quad (54.22)$$

kimi təyin olunur.

$\hat{F}$  operatoru  $u_i$  funksiyalarına təsir edir. Ona görə də (54.21)-də (54.22) kimi təyin olunan yeni  $u'_i$  funksiyalarına təsir edən yeni  $\hat{F}'$  operatorunu qurmaq lazımdır. Bu məqsədlə (54.22)-ni və  $A$  matrisinin unitar olmasını nəzərə almaqla aşağıdakı kimi çevirməyə baxaq:

$$\begin{aligned} \sum_i u'_i{}^*(\vec{r}_1) u'_i(\vec{r}_2) &= \sum_i \sum_j A_{ji}^* u_j^*(\vec{r}_1) \sum_k A_{ki} u_k(\vec{r}_2) = \\ &= \sum_{jk} u_j^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_2) \sum_i A_{ki} A_{ij}^+ = \sum_{jk} u_j^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_2) \delta_{kj} = \\ &= \sum_j u_j^*(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2). \end{aligned} \quad (54.23)$$

(54.23)-ü (54.16)-ya daxil olan  $\hat{J}_i$  və  $\hat{K}_i$  operatorlarının (54.1) və (54.20) ifadələrində nəzərə alsaq

$$\sum_i \hat{J}'_i = \sum_i \hat{J}_i, \quad \sum_i \hat{K}'_i = \sum_i \hat{K}_i$$

və deməli,  $\hat{G}' = \hat{G}$ ,  $\hat{F}' = \hat{F}$  yaza bilərik. Başqa sözlə, ixtiyari  $A$  unitar çevirməsi  $\hat{F}$  operatorunu dəyişmir.

Beləliklə, biz (54.17) tənliyini unitar çevirməyə uğradaraq yeni

$$\hat{F}' \Phi' = \Phi' \varepsilon' \quad (54.24)$$

tənliyini alırıq. (54.15), (54.17) və (54.24) tənliklərinin müqayisəsindən görünür ki,  $u_i$  və  $u'_i = \sum_j A_{ji} u_j$  molekulyar orbitalları

eyni bir tənliyi ödəyirlər. Qeyd edək ki, birelektronlu  $u_i$  və  $u'_i$  funksiyalarından düzəldilmiş  $U$  və  $U'$  determinant dalğa funksiyaları molekulun eyni bir halını təsvir edirlər. Bu isə determinant dalğa funksiyasının aşağıdakı mühüm xassələri ilə əlaqədardır:

1) Determinant dalğa funksiyalarında bütün  $u_\mu = u_i \cdot u_{m_s}(\sigma)$  molekulyar spin-orbitalları bir-birindən xətti asılı olmamalıdır, çünki, əks təqdirdə, determinant sıfıra bərabər olardı;

2) Fərz edək ki,  $u_\mu$  molekulyar spin-orbitalları  $A$  unitar matrisi vasitəsilə xətti çevirməyə (bax: (54.22)) uğradılmışlar. Onda asanlıqla göstərmək olar ki,  $u_\mu$  və  $u'_\mu$  molekulyar spin-orbitallarından düzəldilmiş  $U$  və  $U'$  determinant dalğa funksiyaları bir-birindən yalnız müəyyən  $\det(A)$  sabit vuruğu ilə fərqlənirlər:

$$U' = U \cdot \det(A) \quad (54.25)$$

Bu isə o deməkdir ki,  $U$  və  $U'$  determinant dalğa funksiyaları molekulun eyni bir halını təsvir edirlər.

Məlumdur ki, hər bir  $\varepsilon$  ermit (özünəqoşma) matrisi üçün elə bir  $A$  unitar matrisi varıdır ki, bu  $A$  matrisi vasitəsilə aparılan oxşar çevirmə nəticəsində alınan  $\varepsilon' = A^+ \varepsilon A = A^{-1} \varepsilon A$  matrisi diaqonal matris olur və özü də  $\varepsilon'$  matrisinin diaqonal elementləri həqiqi ədədlərdir. Bu diaqonal matrisin diaqonal elementlərini  $\varepsilon_i$  ilə işarə edərək  $u_i$  naməlum funksiyalarını təyin etmək üçün (54.24) tənliyinə əsasən

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad (54.26)$$

tənliklər sistemini alırıq.

Göründüyü kimi, (54.26) tənliyi (54.15) tənliyindən unitar çevirmə vasitəsilə alınır. Belə unitar çevirmə aparmanın mümkünlüyü isə həmin tənliklərin təbiətindən irəli gəlir. Belə ki, determinant dalğa funksiyası enerjinin qiymətini dəyişdirə bilmədiyindən, bir-birindən unitar çevirmə vasitəsilə alınmış hansı molekulyar orbitallar yığımından düzəldilmiş hansı determinant dalğa funksiyasına üstünlük vermək lazım olduğunu biz variasiya prinsipi vasitəsilə müəyyən edə bilmirik. Ona görə də belə bir əlavə şərt daxil edilir ki, həmin unitar çevirmə həm də  $\varepsilon_\mu$  matrisini diaqonallaşdırmalıdır.

(54.16), (54.1) və (54.2) ifadələrini nəzərə alsaq,  $u_i$  naməlum molekulyar orbitallarını tapmaq üçün (54.26) tənliklər sistemini açıq şəkildə aşağıdakı kimi yaza bilirik:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{z_a e^2}{r_{a1}} \right) u_i(\vec{r}_1) + e^2 \sum_{j=1}^n \left( 2 \int \frac{u_j^*(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right) u_i(\vec{r}_1) -$$

(54.27)

$$- e^2 \sum_{j=1}^n \left( \int \frac{u_j^*(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right) u_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\vec{r}_1), \quad (i = \overline{1, n})$$

(54.26) və (54.27) ifadələri Xartri-Fok (XF) tənlikləri adlanır. (54.27)-dən görünür ki, XF tənlikləri qeyri-xətti inteqro-diferensial tənliklərdir. Bu tənliklərdə tapılması tələb olunan funksiyaların əmsalları həmin funksiyalar vasitəsilə təyin olunduğu üçün onlar qeyri-xətti tənliklər adlanır. Göründüyü kimi, (54.27) XF tənliklərində molekulda elektronlar arasında mübadilə qarşılıqlı təsirini nəzərə alan hədd vardır.

(54.26) və ya (54.27) tənlikləri qapalı təbəqəli molekul üçün, yəni bütün  $u_i$  molekulyar orbitallarının elektronlar tərəfindən tutulduğu fərz edilərək yazılmış determinant dalğa funksiyasından istifadə olunmaqla alınmışdır. Lakin  $\hat{F}$  ermit operatorunun məxsusi funksiyalarının və məxsusi qiymətlərinin tapılması haqqında daha ümumi məsələni, yəni

$$\hat{F}u = \varepsilon u \quad (54.28)$$

tənliyini həll etmək olar. Bu tənlik molekulda sükunətdə olan atom nüvələrinin və digər elektronların yaratdığı effektiv sahədə hərəkət edən bir dənə elektronun dalğa funksiyasını, mübadilə qarşılıqlı təsiri də nəzərə alınmışla, tapmaq üçün Şredinger tənliyidir. Belə Şredinger tənliyinin sonsuz sayda həlləri vardır və bu  $u_i$  həllərindən hər biri müəyyən  $\varepsilon_i$  məxsusi qiymətinə uyğun gəlir. Bir qədər sonra görəcəyik ki, bu  $\varepsilon_i$  kəmiyyəti halı  $u_i$  molekulyar orbitalı ilə təsvir olunan elektronun orbital enerjisidir. Tapılmış bu  $u_i$  molekulyar orbitallarından ən aşağı enerjilərə uyğun olan  $n$  dənəsi elektronlar tərəfindən tutulmuş olur. (54.27)-də  $j$  üzrə cəmə məhz bu funksiyalar daxildir. Enerjinin daha yüksək qiymətlərinə uyğun olan digər molekulyar orbitallarda elektronlar yoxdur və onlar molekulun həyəcanlanmış hallarına aiddirlər. Elektronlar tərəfindən

məskunlaşmış  $n$  sayda aşağı  $\varepsilon_i$  enerji səviyyələri çoxluğu atomun əsas halının, daha yüksək enerji səviyyələri isə həyəcanlaşmış hallarının enerji səviyyələri adlanır.

İndi isə  $\varepsilon_i$  kəmiyyətinin fiziki mənasını müəyyən edək. Bu məqsədlə (54.26) tənliyini sağ tərəfdən  $u_i^*(\vec{r}_i)$  funksiyasına vuraq və bütün fəza üzrə inteqrallayaq. Onda

$$\varepsilon_i = \int u_i^* \hat{F} u_i dV_i = f_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (54.29)$$

alırıq. Buradan görünür ki,  $\varepsilon_i$  kəmiyyəti  $u_i$  molekulyar orbitalında yerləşən elektronun kinetik enerjisi ilə molekulu təşkil edən atomların nüvələrinin və digər elektronların yaratdığı sahədə, mübadilə qarşılıqlı təsiri də nəzərə alınmaqla, potensial enerjisinin cəminə bərabərdir. Başqa sözlə, orbital enerji adlanan  $\varepsilon_i$  kəmiyyəti molekulda  $u_i$  molekulyar orbitalı ilə təsvir olunan halda yerləşən elektronu molekuldan qoparmaq üçün lazım olan enerjiyə bərabərdir. Bu müddəə Kupmans teoremi adlanır və həmin teorem molekulun ionlaşma potensialını nəzəri olaraq təyin etməyə imkan verir. Belə ki, Kupmans teoreminə görə molekulda elektron yerləşən ən yuxarı səviyyənin enerjisi ədədi qiymətə bu molekulun ionlaşma potensialına bərabər olmalıdır.

Qeyd edək ki,  $u_\mu$  molekulyar spin-orbitallarına uyğun olan  $\varepsilon_\mu$  enerjilərinin cəmi molekulun tam elektron enerjisi ilə üst-üstə düşür:

$$\sum_{\mu=1}^N \varepsilon_\mu = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i = 2 \sum_i \left[ f_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] = E + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (54.30)$$

Bu, onunla əlaqədardır ki, XF metodunda bir elektrona təsir edən sahə heç də kulon sahəsi deyildir. Ona görə də molekulun elektron konfigurasiyasında molekulyar orbitalların (enerji səviyyələrinin) yerləşməsi ardıcılığı bu molekul üçün XF tənliklərini həll etməklə tapılmalıdır.

(54.26) və ya (54.27) XF tənlikləri qeyri-xətti olduğundan ( $\hat{F}$  operatoru tapılması tələb olunan funksiyalar vasitəsilə qurulur), onları sınaq və xəta (ardıcıl yaxınlaşma) metodu ilə həll etmək lazım

gəlir. Müəyyən fiziki mülahizələr əsasında əvvəlcə  $u_i$  funksiyalar sistemi seçilir (molekulyar orbitallar üçün sıfırıncı yaxınlaşma), bu funksiyalar vasitəsilə  $\hat{G}$ , və deməli,  $\hat{F}$  operatoru qurulur və  $n$  sayda məxsusi qiymətlər və məxsusi funksiyalar üçün (54.27) tənliyi həll edilərək birinci yaxınlaşmada molekulyar orbitallar tapılır. Həmin molekulyar orbitallardan istifadə edərək yeni  $\hat{F}$  operatoru qurulur və s. Bu proses öz-özünə qərarlaşma alınana qədər davam etdirilir. Başqa sözlə, müəyyən mərhələdə alınan nəticələr bundan əvvəlki mərhələbə 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 həlli üsulu Xartri-Fokun öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu adlanır.

Xartri-Fokun (54.27) qeyri-xətti inteqro-diferensial tənliklərini yalnız ədədi inteqrallama metodlarından istifadə etməklə kompüterlər vasitəsilə həll etmək prinsipcə mümkündür. Lakin hətta atomlar üçün böyük çətinliklərlə üzlaşən belə hesablamalar molekullar üçün praktik cəhətdən, demək olar ki, qeyri-mümkündür.

Qeyd edək ki, (54.29) və (54.27) XF tənlikləri yalnız qapalı təbəqəli molekullar üçün doğrudur və açıq təbəqəli molekullar üçün onlardan istifadə etmək olmaz. Açıq təbəqəli molekullar üçün XF tənliklərini almaq məqsədilə tam elektron enerjisinin (53.51) ifadəsindən istifadə etmək olar. Bu ifadədə cəmləmələr yalnız elektronlar tərəfindən tutulmuş hallar (molekulyar orbitallar) üzrə aparılır.

(53.51)-də  $u_i$  birelektronlu funksiyaları üzrə variasiyalama apararaq və qapalı təbəqəli molekullar üçün yuxarıda şərh olunan metodikadan istifadə edərək açıq təbəqəli molekulların molekulyar orbitallarını tapmaq üçün (54.27)-yə oxşar olan aşağıdakı qeyri-xətti inteqro-diferensial tənliklər sistemini almaq olar

$$g_i \hat{f} u_i(\vec{r}_1) + e^2 \sum_{jke} [2A_{ij,ke} \hat{J}_{ke}(\vec{r}_1) - B_{ij,ke} \hat{K}_{ke}(\vec{r}_1)] u_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\vec{r}_1). \quad (54.31)$$



Burada  $\hat{f}$ -(54.16) kimi təyin olunur və  $\hat{J}_{kl}$  və  $\hat{K}_{kl}$  (54.1) və (54.2)-yə oxşar olaraq aşağıdakı kimi təyin olunan birclektronlu xətti və özünəqoşma operatorlardır:

$$\hat{J}_{kl}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left[ \int \frac{u_k^*(\vec{r}_2)u_l(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right] \varphi(\vec{r}_1), \quad (54.32)$$

$$\hat{K}_{kl}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left[ \int \frac{u_k^*(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right] u_l(\vec{r}_1). \quad (54.33)$$

(53.52) şərtləri ödəndikdə (53.51)-dən qapalı təbəqəli molekullar üçün (53.46) ifadəsi alındığından aydındır ki, həmin şərtlər ödəndikdə (54.31) tənlikləri də (54.27) tənliklərinə çevrilir. Başqa sözlə, (54.31) ifadəsi həm açıq, həm də qapalı təbəqəli molekulların  $u_i$  molekulyar orbitallarının tapmaq üçün qeyri-xətti integro-diferensial tənliklər sistemidir. Məhz buna görə də (54.31) ifadəsini molekullar üçün ümumiləşmiş XF tənlikləri adlandırmaq olar.

Qeyd edək ki, (54.27) tənlikləri kimi, (54.31) tənlikləri də yuxarıda göstərilən öz-özünə qararlaşmış sahə metodu ilə həll olunmalıdır.

Maraqlıdır ki, (53.46) və (54.27) ifadələrindən qapalı, (53.51) və (54.31) ifadələrindən isə açıq təbəqəli atomlar üçün də uyğun düsturlar dərhal alınır. Bunun üçün, sadəcə olaraq,  $\hat{f}$  operatorunun (54.16) ifadəsində nüvələr üzrə aparılan  $\sum_a \frac{z_a e^2}{r_{al}}$  cəminin əvəzinə yalnız  $\frac{ze^2}{r_1}$  yazmaq lazımdır. Yəni, formal olaraq atoma biratomlu molekul kimi baxmaq olar.

## § 55. Molekullar üçün Xartri-Fok-Rutan metodu

Molekullar üçün (54.27) və (54.31) XF tənlikləri (9.1) Şredinger tənliyinə nisbətən sadə olsalar da, yenə də xeyli mürəkkəbdirlər. Belə ki, (54.27) və (54.31) ifadələri  $u_i$  naməlum funksiyalarını tapmaq üçün

qeyri-xətti inteqro-diferensial tənliklər sistemi olub, bu funksiyaların yalnız ədədi qiymətlərini təqribi hesablamağa imkan verir. Bu mürəkkəbliyi qismən də olsa aradan qaldırmaq üçün 1951-ci ildə Rutan (54.1), (54.2) və (54.16)-nı nəzərə almaqla

$$\hat{F}u_i = \hat{f} + e^2 \sum_j [(J_j - \hat{K}_j)] u_i = \varepsilon_i u_i \quad (55.1)$$

kimi yazıla bilən (54.27) XF tənliklərinin həlli olan  $u_i$  naməlum molekulyar orbitallarını (molekulun birelektronlu dalğa funksiyalarını) MO LCAO yaxınlaşmasına (§11) əsasən baxılan molekulu təşkil edən atomların birelektronlu  $\chi_q$  dalğa funksiyalarının (atom orbitallarının) (11.1) xətti kombinasiyası şəklində götürməyi təklif etdi. Bu zaman fərz olunur ki,  $\chi_q$  bazis funksiyaları məlumdur və (11.1) ifadəsində yalnız onların  $c_{qi}$  naməlum əmsalları tapılmalıdır. Bu məqsədlə (11.1)-i (55.1)-də yazaq:

$$\sum_{q=1}^m c_{qi} \hat{F} \chi_q = \varepsilon_i \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (55.2)$$

(55.2) bərabərliyini sol tərəfdən  $\chi_p^*$ -ya vursaq və elektronun koordinatlarına görə bütün fəza üzrə inteqrallasaq

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0, \quad (p = \overline{1, m}) \quad (55.3)$$

alarıq. Burada  $i = 1, 2, \dots, n = \frac{N}{2}$  molekulyar orbitalların (qeyd edək ki, (55.1)- qapalı təbəqəli molekullar üçün yazılmışdır),  $p, q = 1, 2, \dots, m$ - bazis  $\chi_q$  atom orbitallarının nömrəsidir və molekulyar orbitalların  $n$  sayı ilə atom orbitallarının  $m$  sayı  $m \geq n$  münasibətində ola bilər.

(55.3)-də  $S_{pq}$  kəmiyyətləri (11.7) kimi təyin olunan örtmə inteqrallarıdır və

$$F_{pq} = \int \chi_p^*(1) \hat{F}(1) \chi_q(1) dv_1 = f_{pq} + \sum_{jzs} c_{rj}^* c_{sj} (2J_{prqs} - J_{prvq}), \quad (55.4)$$

$$f_{pq} = \int \chi_p^*(1) \hat{f}(1) \chi_q(1) dv_1 = \int \chi_p^*(1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{z_a e^2}{r_{a1}} \right] \chi_q(1) dv_1, \quad (55.5)$$

$$J_{prqs} = \int \chi_p^*(1) \chi_r^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_q(1) \chi_s(2) dv_1 dv_2 \quad (55.6)$$

işarə edilmişdir.

(55.4) ifadəsini yazarkən (54.1) Kulon və (54.2) mübadilə operatorlarının  $\chi_q(1)$  funksiyasına təsiri üçün, (11.1) nəzərə alınmaqla, aşağıdakı kimi düsturlardan istifadə olunmuşdur:

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(1) \chi_q(1) &= \left[ e^2 \int \frac{u_j^*(2) u_j(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \chi_q(1) = \\ &= \sum_{rs} c_{rj}^* c_{sj} \left[ e^2 \int \frac{\chi_r^*(2) \chi_s(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \chi_q(1), \end{aligned} \quad (55.7)$$

$$\begin{aligned} \hat{K}_j(1) \chi_q(1) &= \left[ e^2 \int \frac{u_j^*(2) \chi_q(2)}{r_{12}} dv_2 \right] u_j(2) = \\ &= \sum_{rs} c_{rj}^* c_{sj} \left[ e^2 \int \frac{\chi_r^*(2) \chi_q(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \chi_s(1). \end{aligned} \quad (55.8)$$

(55.3) ifadəsi qapalı təbəqəli molekullar üçün Xartri-Fok-Rutan (XFR) və ya sadəcə olaraq Rutan tənlikləri adlanır.

(11.1)-i (53.41)–(53.43) və (53.46)-da nəzərə alsaq qapalı təbəqəli molekulun tam elektron enerjisi üçün MO LCAO metoduna görə

$$E_q = 2 \sum_{ipq} c_{pi}^* c_{qi} f_{pq} + \sum_{ij} \sum_{prqs} c_{pi}^* c_{rj}^* c_{qi} c_{sj} (2J_{prqs} - J_{prsq}) \quad (55.9)$$

ümumi ifadəsini yaza bilərik.

Qeyd edək ki, (55.3) XFR tənliklərini (55.9) enerji funksionalını naməlum  $c_{qi}$  əmsallarına görə variasiyalamaqla və  $u_i$  molekulyar orbitallarının

$$\int u_i^*(1) u_j(1) dv_1 = \sum_{pq} c_{pi}^* c_{qj} S_{pq} = \delta_{ij} \quad (55.10)$$

ortonormallıq xassəsini əlavə şərt kimi qəbul edərək Laqranjin qeyri-müəyyən vuruq metodundan istifadə etməklə də almaq olar (həmin tənlikləri Rutan məhz bu yolla almışdır).

Yuxarıda şərh olunan qayda ilə açıq elektron təbəqələri olan molekullar üçün də Xartri-Fok-Rutan tənliklərini almaq olar. Bu məqsədlə açıq təbəqəli molekullar üçün (54.31) XF tənliklərini

$$\hat{F}_i u_i = \left\{ g_i \hat{f}_i + e^2 \sum_{jkl} \left[ 2A_{ij,kl} J_{kl} - B_{ij,kl} \hat{K}_{kl} \right] \right\} u_i = \varepsilon_i u_i \quad (55.11)$$

kimi yazaq və (11.1)-i nəzərə alaq:

$$\sum_{q=1}^m c_{qi} \hat{F}_i \chi_q = \varepsilon_i \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (55.12)$$

Bu bərabərliyi sol tərəfdən  $\chi_p^*$ -ya vursaq və elektronun koordinatlarına görə bütün fəza üzrə inteqrallasaq

$$\sum_{q=1}^m (F_{i,pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0, \quad (p = \overline{1, m}) \quad (55.13)$$

alırıq. Burada

$$F_{i,pq} = g_i \hat{f}_{pq} + e^2 \sum_{jkl} \sum_{rs} c_{rk}^* c_{sl} (2A_{ij,kl} J_{prqs} - B_{ij,kl} J_{prsq}) \quad (55.14)$$

işarə edilmişdir.

(55.13) ifadəsi açıq elektron təbəqələri olan molekullar üçün XFR tənlikləri adlanır. Lakin (53.52) şərtlərindən istifadə etməklə (55.13)-dən qapalı elektron təbəqələri olan molekullar üçün (55.3) XFR tənlikləri xüsusi hal kimi alındığından belə demək olar ki, (55.13) molekullar üçün ümumiləşmiş XFR tənlikləridir.

(11.1)-i (53.41)–(53.43)-də və (53.51)-də nəzərə alsaq açıq elektron təbəqələri olan molekulların tam elektron enerjisi üçün MO LCAO metoduna görə

$$E_a = 2 \sum_{ipq} c_{pi}^* c_{qi} g_i f_{pq} + \sum_{ijkl} \sum_{prqs} c_{pi}^* c_{rk}^* c_{qj} c_{sl} (2A_{ij,kl} J_{prqs} - B_{ij,kl} J_{prsq}) \quad (55.15)$$

ümumi ifadəsini yazmaq olar. (53.52) şərtlərinə əsasən (55.15)-dən qapalı təbəqəli molekullar üçün (55.9) ifadəsi xüsusi hal kimi alınır.

Beləliklə, MO LCAO metodundan istifadə etdikdə (11.1)-ə daxil olan  $c_{qi}$  naməlum əmasallarını tapmaq məqsədilə qapalı təbəqəli molekullar üçün (55.3), açıq təbəqəli molekullar üçün isə (55.23) qeyri-xətti birincisli cəbri tənliklər sistemi olan XFR

tənliklərini həll etmək lazımdır. Bu zaman (11.1)-ə daxil olan  $\chi_q$  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 ədədi qiymətlərinin məlum olduğu fərz edilir.

(55.4) və (55.14)-dən göründüyü kimi,  $c_{qi}$  məchullarının əmsalları olan  $F_{pq}$  və  $F_{i,pq}$  kəmiyyətləri bu məchullardan asılıdır və ona görə də deyirlər ki, (55.3) və (55.13) XFR tənlikləri qeyri-xətti tənliklərdir. Qeyri-xətti bircinsli cəbri tənliklər sistemini həll etmək üçün riyaziyyatda ardıcıl yaxınlaşmalar (sınaq və xəta) metodundan istifadə edilir. Bu metoda əsasən hesablamalar aparmaq üçün müasir dövrdə standart kompüter proqramları işlənib hazırlanmışdır.

Ardıcıl yaxınlaşmalar (sınaq və xəta) metodunun sxematik qısa təsviri, məsələn, (55.3) 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 (55.4)-ə əsasən  $F_{pq}^{(0)}$  matris elementlərinin ədədi qiymətləri hesablanır. Beləliklə, yeni

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} S_{pq}) c_{qi}^{(1)} = 0 \quad (55.16)$$

xətti bircinsli tənliklər sistemi alınır ki, bu sistemi də həll edərək növbəti yaxınlaşmada  $c_{qi}^{(1)}$  əmsallarını tapmaq olar. Riyaziyyatdan məlumdur ki, (55.16) xətti bircinsli tənliklər sisteminin sıfırdan fərqli (trivial olmayan) həllinin olması üçün məchulların əmsallarından düzəldilmiş determinant sıfıra bərabər olmalıdır:

$$\det(F_{pq}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} S_{pq}) = 0 \quad (55.17)$$

Şərtə görə  $F_{pq}^{(0)}$  və  $S_{pq}$  kəmiyyətlərinin ədədi qiymətləri məlum olduğundan (55.17)  $\varepsilon_i^{(0)}$ -a nəzərən  $m$  dərəcəli cəbri tənlikdir. Bu tənlik (55.16) tənliklər sisteminin əsri və ya karakteristik tənliyi adlanır. (55.17) tənliyini həll edərək  $m$  sayda  $\varepsilon_1^{(0)}, \varepsilon_2^{(0)}, \dots, \varepsilon_m^{(0)}$  kökləri tapılır. Bu köklərdən hər birini ( $\varepsilon_i^{(0)}, i = \overline{1, m}$ ) (55.16)-da yazdıqda

alınan xətti bircinsli tənliklər sisteminin həlli qeyri-trivial olacaqdır, yəni  $c_{qi}^{(1)}$ -lərin içərisində sıfırdan fərqli əmsallar alacaqdır. Aydındır ki, xətti bircinsli tənliklər sistemi ümumi sabit vuruq dəqiqliyi ilə həll edilir.

Beləliklə, hər bir  $\varepsilon_i^{(0)}$  üçün (55.16) tənliklər sistemini həll edərək tapılmış  $c_{qi}^{(1)}$  əmsallar çoxluğunu (11.1)-də yazaraq uyğun  $u_i^{(1)}$  molekulyar orbitalı tapılır:

$$\varepsilon_i^{(1)} \rightarrow u_i^{(1)} = \sum_{q=1}^m c_{qi}^{(1)} \chi_i, \quad (i = \overline{1, n}). \quad (55.18)$$

Bu  $u_i^{(1)}$  molekulyar orbitallarından  $u_\mu^{(1)} = u_i^{(1)} u_{m_s}$  molekulyar spin-orbitalları və sonra da molekulun  $U^{(1)}$  determinant dalğa funksiyası qurulur. Bu qayda ilə birinci yaxınlaşma tapılmış olur.

İkinci yaxınlaşmanı tapmaq üçün  $c_{qi}^{(1)}$ -lərdən istifadə edərək  $F_{pq}^{(1)}$  matris elementləri hesablanır və sonra

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq}^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)} S_{pq}) c_{qi}^{(2)} = 0 \quad (55.19)$$

xətti bircinsli tənliklər sistemi həll edilir və s. Bu proses öz-özünə qərarlaşma alınana qədər davam etdirilir. Başqa sözlə, müəyyən mərhələdə alınan nəticələr (adətən,  $\varepsilon_i$  enekrjiləri) 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 (55.3) və (55.13) XFR tənliklərinin belə həlli üsulu Xartri-Fok-Rutanın öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu adlanır.

Qeyd edək ki, XFR metodunun müvəffəqiyyət dərəcəsi əsasən (11.1) xətti kombinasiyalarını qurarkən hansı  $\chi_q$  bazis funksiyalarının seçilməsindən və bu bazisin ölçüsündən asılı olur.

Bundan əvvəlki paraqrafın sonunda qeyd edildiyi kimi, atoma formal olaraq biratomlu molekul kimi baxsaq, onda molekullar üçün bu paraqrafda şərh olunan XFR metodunu həm qapalı, həm də

açıq elektron təbəqələri olan atomlara da tətbiq etmək və atomların da birelektronlu dalğa funksiyalarını (atom orbitallarını) aşkar ifadələri məlum olan müəyyən  $\chi_q$  bazis funksiyalarının (11.1) xətti kombinasiyaları kimi göstərmək olar.

### § 56. Molekullar üçün XFR tənliklərinə daxil olan çoxmərkəzli inteqralların təsnifatı

55-ci paragrafda (55.3) və (55.13) XFR tənliklərinin öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu ilə həlli üsulu şərh edilərkən belə hesab olunur ki, bu tənliklərə daxil olan (11.7), (55.5) və (55.6) inteqrallarının ədədi qiymətləri məlumdur. Bu inteqrallar 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 (11.1) kimi təyin olunan molekulyar orbitalin çoxmərkəzli olmasının nəticəsidir.

(55.3), (55.13), (11.7), (55.4), (55.14), (55.5) və (55.6) ifadələrindən görünür ki, molekullar üçün XFR tənliklərinə və həm də molekulun tam elektron enerjisinin (55.9) və (55.15) ifadələrinə müxtəlif növ çoxmərkəzli inteqrallar daxildir. Bu inteqralların təsnifatını verərkən biz (11.1) ifadəsinə daxil olan  $\chi_q$  bazis atom orbitallarının kompleks deyil, həqiqi funksiyalar olduğunu fərz edərək onlar üçün

$$\chi_q(\vec{r}_i) = \chi_{n_q \ell_q m_q}(\vec{r}_i) = \chi_q(i) = (n_q \ell_q m_q) \quad (56.1)$$

kimi işarələmələrdən istifadə edəcəyik. 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

$$(n'l'm | n'l'm') = \int \chi(1) \chi'(1) dv_1 \quad (56.2)$$

b) kinetik enerji inteqralları

$$(n'l'm | -\frac{1}{2} \nabla^2 | n'l'm') = \int \chi(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi'(1) dv_1 \quad (56.3)$$

v) nüvəyə cazibə inteqralları

$$(n'l'm | \frac{1}{r} | n'l'm') = \int \chi(1) \frac{1}{r_1} \chi'(1) dv_1 \quad (56.4)$$

2. Birmərkəzli ikielektronlu inteqrallar

$$\begin{aligned} & \left[ (n_1 \ell_1 m_1)(n_2 \ell_2 m_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_1 \ell'_1 m'_1)(n'_2 \ell'_2 m'_2) \right] = \\ & = \int \chi_1(1) \chi_2(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_1(1) \chi'_2(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (56.5)$$

3. İkimərkəzli bielektronlu inteqrallar

a) örtmə inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a | n_b \ell_b m_b) = \int \chi_a(1) \chi_b(1) dv_1 \quad (56.6)$$

b) kinetik enerji inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 | n_b \ell_b m_b) = \int \chi_a(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi_b(1) dv_1 \quad (56.7)$$

v) nüvəyə cazibə inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a | \frac{1}{r_b} | n_b \ell_b m_b) = \int \chi_a(1) \frac{1}{r_{b1}} \chi_b(1) dv_1 \quad (56.8)$$

$$(n_a \ell_a m_a | \frac{1}{r_b} | n'_a \ell'_a m'_a) = \int \chi_a(1) \frac{1}{r_{b1}} \chi'_a(1) dv_1 \quad (56.9)$$

4. İkimərkəzli ikielektronlu inteqrallar

a) Kulon inteqralları

$$\begin{aligned} & \left[ (n_a \ell_a m_a)(n_b \ell_b m_b) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_a \ell'_a m'_a)(n'_b \ell'_b m'_b) \right] = \\ & = \int \chi_a(1) \chi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(1) \chi'_b(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (56.10)$$

b) hibrid inteqralları



$$\begin{aligned} & \left[ (n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n_b \ell_b m_b)(n'_b \ell'_b m'_b) \right] = \\ & = \int \chi_a(1) \chi'_a(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(1) \chi_b(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (56.11)$$

v) mübadilə inteqralları

$$\begin{aligned} & \left[ (n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n_b \ell_b m_b)(n'_b \ell'_b m'_b) \right] = \\ & = \int \chi_a(1) \chi'_a(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1) \chi'_b(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (56.12)$$

5. Üçmərkəzli birelektronlu inteqrallar  
nüvəyə cazibə inteqralları

$$(n_a \ell_a m_a) \left| -\frac{1}{r_b} \right| (n_c \ell_c m_c) = \int \chi_a(1) \frac{1}{r_{b1}} \chi_c(1) dv_1 \quad (56.13)$$

6. Üçmərkəzli ikielektronlu inteqrallar

a) hibrid inteqralları

$$\begin{aligned} & \left[ (n_a \ell_a m_a)(n_c \ell_c m_c) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'_a \ell'_a m'_a)(n_d \ell_d m_d) \right] = \\ & = \int \chi_a(1) \chi_c(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(1) \chi_d(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (56.14)$$

b) mübadilə inteqralları

$$\begin{aligned} & \left[ (n_a \ell_a m_a)(n'_a \ell'_a m'_a) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n_b \ell_b m_b)(n_d \ell_d m_d) \right] = \\ & = \int \chi_a(1) \chi'_a(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1) \chi_d(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (56.15)$$

7. Dördmərkəzli inteqrallar

$$\begin{aligned} & \left[ (n_a \ell_a m_a)(n_c \ell_c m_c) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n_b \ell_b m_b)(n_d \ell_d m_d) \right] = \\ & = \int \chi_a(1) \chi_c(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1) \chi_d(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (56.16)$$

Qeyd edək ki, baxılan molekulun fiziki parametrlərinin kvant mexaniki orta qiymətləri uyğun operatorun bu molekulun determinant dalğa funksiyaları (§53) vasitəsilə hesablanmış

$$\langle U | \hat{M} | V \rangle = \int U^* \hat{M} V d\tau \quad (56.17)$$

kimi matris elementləri ilə ifadə oluna bilər. Burada inteqrallama dalğa funksiyasının bütün dəyişənləri üzrə (fəza koordinatları üzrə inteqrallama, spin koordinatları üzrə cəmləmə) aparılır. (56.17) inteqrallarını hesablamaq üçün hissəciklərin yerdəyişmələrinə görə simmetrik olan skalyar operatorların determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə hesablanması haqqında teoremdən (§53) istifadə edilir. Onda (56.17) baxılan molekul üçün XFR tənliklərinin həllindən alınan  $c_{qi}$  əmsalları və  $\hat{M}$  operatorunun (11.1)-ə daxil olan  $\chi_q$  atom orbitalları bazisində matris elementləri (bunlar da çoxmərkəzli inteqrallardır) vasitəsilə ifadə olunur. Bu matris elementlərini və (56.2)–(56.16) inteqrallarını hesablamaq üçün aydındır ki, (11.1)-ə daxil olan  $\chi_q$  bazis funksiyalarını bilmək lazımdır.

## § 57. Sleyter atom orbitalları

§56-da qeyd etdik ki, XFR tənliklərini həll etmək və molekulların müxtəlif parametrlərini XFR metodu ilə (ümumiyyətlə isə MO LCAO yaxınlaşmasında) hesablamaq üçün baxılan molekulu təşkil edən atomların birelektronlu dalğa funksiyalarını, yəni atom orbitallarını bilmək lazımdır.

Atomların dalğa funksiyalarını tapmaq üçün müasir dövrdə ən dəqiq sayılan metod Xartri-Fokun öz-özünə qərarlaşmış sahə metodudur. Bu metodun əsas ideyası ondan ibarətdir ki, atomda hər bir elektron nüvənin yaratdığı Kulon sahəsində və digər elektronların yaratdığı orta sahədə hərəkət edir. Lakin XF metodu ilə atomlar üçün birelektronlu dalğa funksiyalarının yalnız ədədi qiymətləri cədvəllər şəklində alınır və ona görə də molekulların

xassələrini XFR metodu ilə öyrənərkən bu ədədlərdən xətti kombinasiyalar qurmaq üçün praktikada istifadə etmək əlverişli olmur. Bu səbəbdən də atom orbitalları üçün analitik ifadələrin tapılması zərurəti meydana çıxır və bu məqsədlə bir çox cəhdlər edilmişdir. Müasir dövrdə molekulların XFR metodu ilə hesablanmasında bazis funksiyaları kimi sleyter atom orbitallarından geniş istifadə edilir.

Atomların və molekulların kvantmexaniki hesablanması üçün yararlı olan birelektronlu atom orbitallarını əslində hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyinin həllindən alınan dalğa funksiyalarına əsasən qurmaq məqsədəuyğundur. Bu məqsədlə ilk dəfə Gillemın və Zener litium atomundan neon atomuna qədər bütün atomların hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyalarına uyğun atom orbitallarına variasiya prinsipinə əsasən təyin edilməsi nəzərdə tutulan parametrlər daxil etmişlər. Lakin sıra nömrəsi daha böyük olan atomlar üçün bu metod qənaətbəxş nəticələr vermədi. Çünki, mürəkkəb atomlar üçün variasiya parametrlərinin sayı və bu parametrləri tapmaq üçün həll edilməsi tələb olunan tənliklərin sayı kəskin artdığından hesablamalar da xeyli mürəkkəbləşir.

Sleyter isə Gillemın və Zenerin işlərini ümumiləşdirərək atomlar və ionlar üçün təqribi analitik birelektronlu dalğa funksiyaları təklif etmişdir. Sleyter fərz etmişdir ki, atomda hər bir elektron nüvənin digər elektronlar tərəfindən ekranlaşdırılmış  $Z - \gamma$  effektiv yükünün yaratdığı mərkəzi sahədə hərəkət edir. Burada  $Z$ -nüvənin yükü,  $\gamma$ -nüvənin yükünün digər elektronlar tərəfindən ekranlaşdırılmasını 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

$$R_n(\xi, r) = A_n(\xi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (57.1)$$

kimi yazmaq olar. Burada  $n$ -baş kvant ədədidir,

$$A_n(\xi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (57.2)$$

normallaşdırıcı vuruqdur və

$$\xi = \frac{Z - \gamma}{n} \quad (57.3)$$

işarə edilmişdir.

Ekranlaşma sabiti  $\gamma$  elə seçilməlidir ki, atomların (56.1) dalğa funksiyaları vasitəsilə hesablanmış enerjiləri və ölçüləri bu kəmiyyətlərin müşahidə olunan qiymətləri ilə ən yaxşı şəkildə uyğun gəlsin.  $\gamma$  kəmiyyətini təyin etmək üçün Sleyter aşağıdakı yarımempirik qaydaları təklif etmişdir:

1. Atomlarda elektronlar aşağıdakı kimi qruplara bölünürlər:  $(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)...$  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 dərinədə 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  $\gamma$  ekranlaşma sabitlərini hesablamaq üçün aşağıdakı ifadələrdən istifadə etmək olar:

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

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

$$\gamma_{3s,3p} = 1 \cdot N_{1s} + 0,85 \cdot (N_{2s} + N_{2p}) + 0,35(N_{3s} + N_{3p} - 1), \quad (57.)$$

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

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

4)

Bu ifadələrdə  $N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}$  və s., uyğun olaraq,  $1s-, 2s-, 2p-$  və s. təbəqələrdə olan elektronların sayıdır.

Hesablamalar göstərir ki, Sleyter qaydaları Mendeleyev cədvəlinin yalnız ikinci və üçüncü dövr elementlərinin atomları üçün yaxşı ödənilir. Ona görə də  $Z$  sıra nömrəsi daha böyük olan atomlar üçün Sleyter qaydalarından istifadə olunması məsləhət görülmür.

Ekranlaşma sabitinin qiyməti Sleyter qaydalarından başqa həm də öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu ilə tapıla bilər. Bu üsuldən istifadə etdikdə (57.1)-də  $\xi$  eksponensial parametri variasiya parametri kimi götürülür. Bu zaman atomun hər bir elektronu kvant ədədlərinin fiksə edilmiş qiymətində  $\xi$  parametri variasiyalanan bir dəyərlə sleyter funksiyası ilə təsvir edilir (minimum bazis). Bu qayda ilə tapılmış  $\xi$ -nin optimal qiymətinə malik olan birelektronlu funksiyalar «ən yaxşı» atom orbitalları, Sleyter qaydalarına əsasən tapılmış  $\xi$ -ya malik olan atom orbitalları isə «sleyter funksiyaları» adlanır.

Öz-özünə qərarlaşmış sahə metodundan istifadə etməklə  $\xi$ -ni tapdıqda, Sleyter qaydalarından fərqli olaraq, nüvənin yükünün baxılan elektrona nisbətən təkcə daxili elektronlar tərəfindən deyil, həm də atomun daxili oblastlarına nüfuz etmələri sayəsində xarici elektronlar tərəfindən də ekranlaşması nəzərə alınır.

Qeyd edək ki, (57.3) ifadəsində  $\gamma$ -ekranlaşma sabitini ümumi şəkildə təyin etmək üçün sonralar Bessis tərəfindən aşağıdakı kimi analitik ifadə də təklif olunmuşdur:

$$\gamma_i = \sum_{j \neq i}^N \left\{ 1 + \left[ \frac{3n_j^2 - \ell_j(\ell_j + 1)}{3n_i^2 - \ell_i(\ell_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-3/2} \quad (57.5)$$

Burada  $N$ -atomda elektronların sayı,  $n_k$  və  $\ell_k$  isə  $k$ -cı elektronun baş və orbital kvant ədədidir.

(57.5)-dən istifadə edərək (57.3)-ə əsasən sıra nömrəsi  $1 \leq Z \leq 36$  olan kimyəvi elementlərin atomlarının əsas halı üçün hesablanmış  $\xi_i$  parametrlərinin qiymətləri 57.1 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 57.1

Sıra nömrəsi  $1 \leq Z \leq 36$  olan kimyəvi elementlərin atomlarının əsas halı

üçün Bessis düsturuna əsasən hesablanmış  $\xi_i$  parametrləri

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

Beləliklə, Sleyter atom orbitalları aşağıdakı analitik ifadə ilə təyin olunur:

$$\chi_{nlm}(\xi, r, \theta, \varphi) = R_n(\xi, r) \cdot \begin{cases} Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ S_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases} =$$

$$= \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \begin{cases} Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ S_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (57.6)$$

Burada  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  və  $S_{lm}(\theta, \varphi)$ , uyğun olaraq, kompleks və həqiqi sferik funksiyalardır:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{\ell|l|}(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (57.7)$$

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{(1+\delta_{m0})\pi}} P_{\ell|l|}(\cos\theta) \cdot \begin{cases} \cos|m|\varphi & m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi & m < 0 \end{cases} \quad (57.8)$$

(57.7) və (57.8)-də  $P_{\ell|l|}(x)$ -birləşmiş normalanmış Lejandr funksiyalarıdır.

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

$$\frac{1}{2^\ell} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \times$$

$$\times \sum_{k=0}^{\left(\frac{\ell-|m|}{2}\right)} \frac{(-1)^k (2\ell-2k)!}{k! (\ell-k)! (\ell-|m|-2k)!} x^{\ell-|m|-2k} \quad (57.9)$$

Bu ifadədə cəmin yuxarı sərhəddi  $\frac{\ell-|m|}{2}$  kəsrinin tam hissəsinə bərabər götürülməlidir:

$$E\left(\frac{\ell-|m|}{2}\right) = \frac{\ell-|m|}{2} + \frac{1}{4} [(-1)^{\ell-|m|} - 1]. \quad (57.10)$$

Bucaqlardan asılı hissəsi  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  kompleks sferik funksiyası olan (57.6) Sleyter atom orbitalı kompleks (xəyali),  $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$  həqiqi sferik funksiyası olan isə həqiqi Sleyter atom orbitalı adlanır.

$Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  və  $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$  sferik funksiyaları ortonormalıq şərtini ödəyirlər:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, \quad (57.11)$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{\ell m}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (57.12)$$

(57.6) Sleyter atom orbitalları isə normalıq şərtini ödəyirlər, lakin ortoqonal deyildirlər:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \chi_{n\ell m}^*(\xi, r, \theta, \varphi) \chi_{n'\ell' m'}(\xi', r, \theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi =$$

$$= N_{n n'}(l, l') \cdot (n+n')! \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

$$(57.13)$$

Burada

$$l = \frac{\xi - \xi'}{\xi + \xi'}, \quad (57.14)$$



$$N_{nm}(p, t) = \frac{(1+t)^{n+1} 2(1-t)^{n'+1} 2}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} p^{n+n'+1} \quad (57.15)$$

işarə edilmişdir.

(56.13) inteqralını hesablayarkən (57.6), (57.11), (57.12) ifadələri və məlum

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-px} dx = \frac{n!}{p^{n+1}}, \quad n \geq 0, p > 0 \quad (57.16)$$

düsturu nəzərə alınmışdır.

Qeyd edək ki, (57.7)–(57.9) ifadələrində seçilmiş faza Kondon və Şortlinin seçdiyi fazadan fərqlidir. Bu fərq ondan ibarətdir ki, (57.7)–(57.9) düsturlarında  $m$ -in müsbət tək qiymətlərində  $-1$  vuruğu yaranmır. Ona görə də  $Y_{\ell|m|}(\theta, \varphi)$  və  $Y_{\ell-|m|}(\theta, \varphi)$  sferik funksiyaları bir-birindən yalnız  $e^{\pm i|m|\varphi}$  vuruğu ilə fərqlənilirlər, yəni bu funksiyalar üçün

$$Y_{\ell-m}(\theta, \varphi) = Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) \quad (57.17)$$

şərti ödənilir.

Qeyd edək ki, (57.6) Sleyter atom orbitalları  $0 \leq r \leq \infty$  intervalında sıfıra bərabər 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 orbitallarında 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 sadədir 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 (11.1) ifadəsində  $\lambda_q$  bazis

funksiyaları kimi Sleyter atom orbitallarının götürülməsi məqsədəuyğundur. Bu zaman XFR tənlıklarınə daxil olan (55.2)–(55.16) çoxmərkəzli inteqrallarını Sleyter funksiyaları bazisində hesablaşmaq lazım gəlir ki, bu da böyük riyazi və hesablaşma çətinlikləri ilə qarşılaşan bir məsələdir.

### § 58. Molekul fizikasında yarımempirik kvantmexaniki metodlar

Variasiya prinsipinin ideyasına uyğun olaraq (11.1) ifadəsində götürülmüş  $\chi_q$  bazis funksiyaları çoxluğu tam sistemə nə qədər yaxın olsa, yeni bu bazis funksiyalarının  $m$  sayı nə qədər çox olsa, XFR tənlıklarını həll edərək molekulyar orbitallar üçün prinsipcə daha dəqiq ifadələr almaq olar. Məhz buna görə də daha dəqiq hesablaşmalar aparmaq məqsədilə bazisi böyütməyə cəhd göstərirlər. Lakin bu meyl bir sıra ciddi məhdudiyətlərlə qarşılaşır. XFR metodu ilə hesablaşmalar aparmaq üçün ilk növbədə (55.4) və (55.14) kimi təyin olunan  $F_{pq}$  və  $F_{i,pq}$  matris elementlərinə daxil olan bütün hədlər (çoxmərkəzli inteqrallar) hesablaşmalıdır. Bu zaman əsas çətinliklər (55.6) kimi təyin olunan  $J_{pqrs} = (pq|rs)$  inteqrallarının hesablaşması ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır. Müəyyən edilmişdir ki, (11.7) kimi təyin olunan  $S_{pq}$  və (55.5) kimi təyin olunan  $f_{pq}$  birelektronlu inteqralların  $k$  sayı bazisin  $m$  ölçüsü ilə  $k = \frac{1}{2}m(m+1)$ ,  $(pq|rs)$  ikielektronlu inteqralların  $\ell$  sayı isə  $\ell = \frac{1}{2}k(k+1) = \frac{1}{8}m(m+1)[m(m+1)+2]$  kimi əlaqədardır. Beləliklə, XFR metodunda  $m$  ölçülü bazisdən istifadə etdikdə hesablaşması tələb olunan inteqralların ümumi sayı

$$k + \ell = \frac{1}{4}m(m+1) \left[ \frac{1}{2}m(m+1) - 3 \right] \approx \frac{m^4}{8} \quad (58.1)$$

düsturu ilə qiymətləndirilə bilər. Deməli, (11.1)-də  $\chi_q$  bazis funksiyalarının sayı artdıqca (55.3) və (55.13) XFR tənlıklarında inteqralların sayı kəskin şəkildə artır.

Minimum sayda bazis funksiyalarından istifadə etdikdə bəzi molekullar üçün XFR tənliklərində hesablanması tələb olunan inteqralların sayı 58.1 cədvəlində verilmişdir.

$\chi_p \cdot \chi_q \cdot \chi_r$  və  $\chi_s$  atom orbitalları molekulda müxtəlif atomlara mənsub ola bilər, yəni müxtəlif mərkəzlərə aid ola bilər. Məsələn, fosfor atomunun  $3d$ - funksiyaları və hidrogen atomunun  $1s$ - funksiyası daxil olan dördmərkəzli inteqralın 1 saniyədə 1 milyon əməliyyat yerinə yetirən kompüterdə  $10^{-5}$  dəqiqliyi ilə hesablanması  $\approx 17$  san vaxt tələb edir. 5 atomlu molekul üçün 1000-ə yaxın sayda belə inteqralların hesablanması tələb olunur ki, bu da həmin növ kompüterin 5 saat fasiləsiz işləməsi deməkdir.

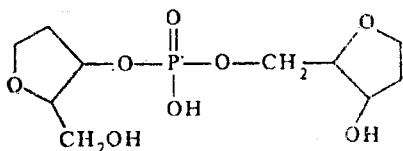
Cədvəl 58.1

Bazisin ölçüsündən asılı olaraq XFR tənliklərində birelektronlu və ikielektronlu inteqralların ümumi sayı

Molekul	Bazis		Birelektronlu inteqralların sayı, $k$	İkielektronlu inteqralların sayı, $\ell$	İnteqralların ümumi sayı, $k + \ell$
	$m$	Atom orbitalları			
$H_2$	2	$1s$	3	6	9
$CH_4$	9	Karbon atomunun $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -atom orbitalları, hidrogen atomunun $1s$ -atom orbitalı	45	1035	1080
Benzol	36	$C$ atomunun $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -atom orbitalları, $H$ atomunun $1s$ -atom orbitalı	666	222111	222777

<del>NC-N-CN</del>  NC-C-CN tetrasianoxino- diametan	84	C və N atomunun 1s-, 2s-, 2p- atom orbitalları. H atomunun 1s- atom orbitalı	3570	6374235	6377805
--	----	--	------	---------	---------

Molekulyar integralların hesablanması ilə əlaqədar olaraq meydana çıxan çətinliklərə görə müasir dövrdə (55.3) və (55.13) XFR tənlilikləri yalnız kiçik, və deməli, kimya və biologiya baxımından o qədər də maraqlı olmayan molekullar üçün qeyri-empirik olaraq, yəni ab initio (latınca «başdan, əvvəldən») həll edilir. Molekul fizikasında ab initio – (55.3) və (55.13) XFR tənlilikləri üzrə qeyri-empirik hesablama anlamında işlədilir. Məsələn, molekul fizikasına aid elmi ədəbiyyatdan məlumdur ki, ab initio hesablamalar orta hesabla 15-20 atomdan təşkil olunmuş 100-150 elektronlu molekullar üçün mümkündür. Bu sahədə rekord göstərici kimi, Enriko Klementinin Popki ilə birlikdə 1973-cü ildə 38 atomdan ibarət olan 158 elektronlu hipotetik



molekulu üçün 363 atom orbitalı daxil olan bazisdə apardığı ab initio hesablamaları qeyd edirlər.

Tədqiqatçılar ab initio hesablamalar zamanı qarşıya çıxan çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün molekul fizikasında yarımempirik kvantmexaniki metodlardan istifadə edilməsinin qaçılmaz olduğunu hiss edirdilər. Məsələn, məşhur nəzəriyyəçi fizik P. Dirak hələ 1929-cu ildə yazırdı: «Bütün kimyanın və fizikanın böyük hissəsinin riyazi nəzəriyyəsini qurmaq üçün zəruri olan əsas fiziki qanunlar tam məlumlur, çətinlik isə yalnız ondan ibarətdir ki,

bu qanunların dəqiq tətbiqi həddən artıq çətin tənliklərə gətirir. Deməli, kvant mexanikasının tətbiqlərinin elə praktik təqribi metodları inkişaf etdirilməlidir ki, onlar hədsiz çətin hesablamalar aparmadan mürəkkəb atom sistemlərinin əsas xüsusiyyətlərini izah edə bilsinlər». Zaman keçdikcə sadə MO LCAO metodu əsasında (§12,13) və XFR metodu əsasında bir sıra yarımempirik kvantmexaniki metodlar işlənib hazırlanmışdır. Bu yarımempirik kvantmexaniki metodlar molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyətinin, fəza quruluşunun, həyəcanlanmış elektron hallarının, elektrik və maqnit xassələrinin öyrənilməsində böyük nailiyyətlər qazanmışlar. Həmin metodların geniş tətbiq edilməsi say əsində, Vudvord və Hofmanın təbircə desək, «üzvi kimyanın və molekulyar orbitallar nəzəriyyəsinin məhsuldar simbiozu mümkün olmuşdur», yəni kimya təfəkküründə örtmə, rabitə əmələ gətirmə, simmetriya, molekulyar orbitalların düyün xassələri və s. kimi kvantkimyəvi anlayışlardan fəal istifadə edilməyə başlanmışdır.

XFR metodu əsasında yarımempirik kvantmexaniki metodlar belə bir fərziyyəyə əsaslanaraq qurulur ki, molekulların elektron quruluşunu onların fiziki xassələrini dəyişməz saxlayan ortoqonal çevirmələrə nəzərən invariant olan birelektronlu MO LCAO SCF yaxınlaşmasında təsvir etmək olar. Yarımempirik metodlarda təqribilik dərəcəsi əsasən iki amillə təyin olunur:

1. baxılan molekulda «əhəmiyyət» kəsb edən elektronlar kollektivinin ayrılması (məsələn,  $\pi$ -elektronlu yaxınlaşmada molekuldakı bütün elektronlardan yalnız  $\pi$ -elektronlar, valent yaxınlaşmasında molekulu təşkil edən atomların yalnız valent elektronları nəzərə alınır);

2. molekulyar integrallar haqqında sadələşmələr.

Valent yaxınlaşmasına görə MO LCAO metodunda (§11) bazis funksiyaları olaraq molekulu təşkil edən atomların yalnız valent elektronlarına aid olan valent atom orbitalları götürülür, bu atomların daxili elektronları (məsələn, karbon atomunun və ikinci dövrün digər elementlərinin atomlarının  $1s$ -elektronları) nəzərə alınmır və belə hesab edirlir ki, həmin daxili elektronlar uyğun atom

orbitallarında lokallaşmışlar və polyarizə olunmamış gövdə yaradırlar.

XFR metodunda meydana çıxan çoxmərkəzli inteqralların sayını azaltmaq üçün isə yarımempirik kvantmexaniki metodlarda Kulon itələmə inteqrallarının əsas hissəsi və ya hamısı nəzərə alınmır. Bundan başqa  $H_{pq}$  və  $H_{pp}$  gövdə inteqralları adətən dəqiq hesablanmır və parametrlər kimi qəbul edilir. Özü də bu parametrlər elə götürülür ki, fiziki kəmiyyətlərin həmin metodla hesablanmış qiymətləri yaxşı olduqda hesablanmış və təcrübədən məlum olan xassələrin ən yaxşı uzlaşması alınsın və ya ab initio hesablamaların nəticələri ilə üst-üstə düşməsi əldə edilsin.

Hər bir yarımempirik metodda parametrlərin uyğunlaşdırılması bir, nadir hallarda isə iki xassə üzrə həyata keçirildiyindən təbiidir ki, yarımempirik metodlarla aparılmış hesablamaların nəticələri molekulların bütün fiziki və kimyəvi xassələrini eyni zamanda kifayət qədər dəqiq əks etdirə bilməz. Bununla əlaqədar olaraq yarımempirik metodların molekulların müəyyən xassəsini və ya bir neçə xassəsini qənaətbəxş təsvir edə bilən müxtəlif parametrləşdirmələri meydana çıxır.

Yarımempirik kvantkimyəvi metodlar üçün aşağıdakı əsas tələblər ödənməlidir:

1. Yarımempirik metodlar elə sadə olmalıdırlar ki, onları kompüterlər vasitəsilə böyük molekulların (atomların sayı 20-dən, bazis funksiyalarının sayı isə 70-dən çox) elektron quruluşunu hesablamaq üçün tətbiq etmək mümkün olsun;

2. Molekulda məsələn, elektronlar arasında kulon itələmə, elektronların atom nüvələri tərəfindən cəzb olunması və s. kimi əsas qarşılıqlı təsirlərin saxlanması zəruridir;

3. Hesablamaların nəticələri asanlıqla şərh edilə bilən olmalı və həm də əvvəlcədən hesablama sxeminə daxil edilməyən keyfiyyət xarakterli modellərin və konsepsiyaların qurulmasına imkan verməlidir;

4. Yarımempirik kvantmexaniki metodlar, parametrləşdirmə vasitəsilə, XFR metodunun çatışmazlıqlarını, imkan daxilində, kompensə etməlidir, yəni XFR metodunda nəzərə alınmayan elektron korelyasiyasını, sıfırıncı rəqslərin enerjisini və s. mümkün qədər nəzərə almalıdır;

5. Yarımempirik kvantmexaniki metodlar vasitəsilə aparılmış hesablamaların nəticələri elektronlarla məskunlaşmış molekulyar orbitalların ortoqonal çevrilmələrinə nəzərən invariant qalmalıdır.

Yarımempirik kvantmexaniki metodların yaranmasında və inkişafında sıfırıncı diferensial örtmə (SDÖ) yaxınlaşması mühüm rol oynamışdır. 1952-ci ildə Parizer və Parr və onlardan asılı olmayaraq 1953-cü ildə Popl tərəfindən təklif olunmuş SDÖ yaxınlaşması (bəzən buna müəlliflərin şərəfinə PPP yaxınlaşması da deyirlər) (55.3) və (55.13) XFR tənliklərində elektronlar arasında Kulon itələmə inteqrallarının sayını kəskin şəkildə azaltmağa imkan verir. Bu yaxınlaşmanın ideyası ondan ibarətdir ki, Kulon itələmə inteqrallarının çoxu, xüsusilə də  $\chi_p(1)\chi_q(1)$  kimi ( $p \neq q$ ) hasil daxil olan kulon inteqrallarının qiyməti sıfıra yaxındır. Ona görə də SDÖ yaxınlaşmasında belə hesab edilir ki:

1)  $\chi_p$  və  $\chi_q$  atom orbitalları fəzada praktik olaraq bir-birini örtümlər və ona görə də  $\chi_p \chi_q d\tau = 0$  götürmək olar. Bu isə o deməkdir ki, molekullar üçün XFR tənliklərinə və molekulyar orbitalların (54.6) ortonormalıq şərtinə daxil olan (11.7)  $S_{pq}$  örtmə inteqralları  $p \neq q$  olduqda sıfıra bərabər götürülməlidir:

$$S_{pq} = \delta_{pq} \quad (58.2)$$

2)  $p \neq q$  olduqda  $\chi_p(1)\chi_q(1)d\tau_1$  kimi ifadələr daxil olan bütün ikielektronlu inteqrallar sıfıra bərabər götürülməlidir. Bu isə o deməkdir ki, XFR tənliklərində (55.6) kimi təyin olunan

$$J_{pqrs} = (pq|rs) = \int \chi_p^*(1)\chi_r^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_q(1)\chi_s(2)dv_1dv_2 \quad (58.3)$$

bütün üç- və dördmərkəzli inteqrallar və mübadilə inteqralları (§56) sıfıra bərabər götürülməlidir:

$$(pq|rs) = \delta_{pq}\delta_{rs}(pp|ss). \quad (58.4)$$

Hal-hazırda geniş istifadə olunan SDÖ yarımempirik metodları valent yaxınlaşmasına əsaslanmışlar və bu metodlar şərti olaraq iki qrupa bölünə bilər:

1. diferensial örtmənin tam nəzərə alınmaması (complet neglect of differential overlap – CNDO) metodları;

2. diferensial örtmənin qismən nəzərə alınmaması (intermediate neglect of differential overlap – INDO) və diferensial örtmənin modifikasiyalanmış qismən nəzərə alınmaması (modified intermediate neglect of differential overlap - MINDO) metodları.

İkinci qrupa aid edilən yarımempirik metodlar bir-birindən parametrləşmənin xarakteri ilə fərqlənirlər.

CNDO metodlarında ikielektronlu inteqrallardan yalnız Kulon inteqralları, INDO və MINDO metodlarında isə Kulon inteqralları ilə yanaşı həm də birmərkəzli mübadilə inteqralları nəzərə alınır. Burada ikielektronlu birmərkəzli inteqrallar üçün yaxınlaşma aşağıdakından ibarətdir:

$$(pq|rs) = \gamma_{pp}\delta_{pq}\delta_{rs}\delta_{pr} + \gamma_{pr}\delta_{pq}\delta_{rs}(1 - \delta_{pq}) + \\ + h_{pq}(\delta_{pr}\delta_{qs} + \delta_{ps}\delta_{qr})(1 - \delta_{pq}) \quad (58.5)$$

$\gamma_{pq}$  və  $h_{pq}$  kəmiyyətləri, uyğun olaraq, Kulon və mübadilə inteqrallarıdır:

$$\gamma_{pq} = (pp|qq), \quad (58.6)$$

$$H_{pq} = (pq|pq). \quad (58.7)$$

### § 59. MO LCAO metoduna görə molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyəti

MO LCAO metodunun (§11) sadə variantlarına, yarımempirik kvantmexaniki metodlara (§58) və hal-hazırda ən dəqiq sayılan XFR metoduna (§55) görə baxılan molekul üçün Şredinger tənliyini həll edərək tapılmış (11.1) molekulyar orbitallarından molekulun determinant dalğa funksiyalarını qurmaq olar. Bu determinant dalğa



funksiyalarından istifadə etməklə molekulun fiziki və kimyəvi xassələrini xarakterizə edən parametrlərin orta qiymətlərini

$$\langle M \rangle = \int U^* \hat{M} V d\tau \quad (59.1)$$

düştürünə əsasən hesablamaq olar. Burada  $U$  və  $V$ -molekulun baxılan hallarını təsvir edən determinant dalğa funksiyaları,  $\hat{M}$ -baxılan molekulu xarakterizə edən  $M$  fiziki kəmiyyətinə uyğun olan operatorudur. Determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə skalyar simmetrik operatorun matris elementlərinin hesablanması teoremindən (§53) istifadə edərək (59.1) inteqralını hesabladıqda  $M$  fiziki kəmiyyətinin kvantmexaniki orta qiyməti molekulyar orbitalların (11.1) ifadəsindəki  $c_{qi}$  əmsalları və  $\hat{M}$  operatorunun  $\chi_q$  bazis funksiyaları vasitəsilə hesablanmış matris elementləri ilə ifadə olunur. Buradan aydın olur ki, MO LCAO metodundan istifadə etdikdə molekulyar orbitalların (11.1) ifadəsində  $\chi_q$  bazis funksiyalarının  $c_{qi}$  əmsalları atom və molekul fizikasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn, bu  $c_{qi}$  əmsallarını bilərək molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyətini nəzəri olaraq müəyyən etmək mümkündür.

Molekulun reaksiyaya girmək qabiliyyəti bu molekulda elektron buludunun paylanması xarakteri ilə sıx surətdə əlaqədardır. Molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyətinin kvant nəzəriyyəsində atomların effektiv yükləri, kimyəvi rəbitənin tərtibi, atomların sərbəst valentlikləri və molekulyar diaqramlar kimi anlayışlar mühüm rol oynayır.

Biz burada molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyətini Hückel metoduna (§13) görə ( $\pi$ -elektronlu yaxınlaşma) nəzərdən keçirəcəyik. Bu metoda görə yazılmış (11.1)  $\varphi_i$  molekulyar orbitalında məskunlaşmış elektronun  $dv$  həcm elementində yerləşməsi ehtimalı  $\varphi_i^* \varphi_i dv$  kimi təyin olunur.  $\varphi_i$  molekulyar orbitallarının və  $\chi_q$  atom orbitallarının normallıq şərtini ödədiyini qəbul etsək

$$\begin{aligned}
 1 &= \int \varphi_i^* \varphi_i dv = \sum_{q,q'} c_{qi}^* c_{q'i} \int \chi_q^* \chi_{q'} dv = \sum_{q,q'} c_{qi}^* c_{q'i} \delta_{qq'} = \\
 &= \sum_q c_{qi}^* c_{qi} = \sum_q |c_{qi}|^2
 \end{aligned}
 \tag{59.2}$$

yaza bilərik. Burada  $|c_{qi}|^2 = c_{qi}^* c_{qi}$  kəmiyyəti  $\varphi_i$  molekulyar orbitalindəki elektronun  $q$  atomunun yaxınlığında yerləşməsi ehtimalını təyin edir. Ona görə də  $\varphi_i$  molekulyar orbitalinin  $q$  atomuna verdiyi yük payı

$$Q_q(i) = n_i |c_{qi}|^2 \tag{59.3}$$

olar. Burada  $n_i - \varphi_i$  molekulyar orbitalindəki ( $i$ -ci MO) elektronların sayıdır və  $n_i = 0, 1, 2$  ola bilər. Onda bütün molekulyar orbitallardan  $q$  atomuna verilən yük payı

$$Q_q = \sum_i Q_q(i) = \sum_i n_i |c_{qi}|^2 \tag{59.4}$$

kimi təyin oluna bilər.

Molekul daxilində atomun yükü izolə olunmuş (neytral) atomun yükündən fərqlənir və bu atomun effektiv yükü adlanır. Atomun effektiv yükü müsbət işarəli və mənfi işarəli ola bilər.

Hükkel metoduna görə molekulda  $q$  atomunun effektiv yükü

$$\delta_q = 1 - Q_q = 1 - \sum_i n_i |c_{qi}|^2 \tag{59.5}$$

kimi təyin olunur.

Ümumiyyətlə isə molekul daxilində  $A$  atomunun effektiv yükü MO LCAO metoduna görə

$$\delta_A = n_A^0 - \sum_{q \in A} \sum_i n_i |c_{qi}|^2 \tag{59.6}$$

kimi təyin olunur. Burada  $n_A^0$ -atom gövdəsinin müsbət yüküdür.

Aydındır ki, (59.4)-(59.6) ifadələrində  $i$  üzrə cəm elektronlar tərəfindən məskunlaşmış ( $n_i \neq 0$ ) olan molekulyar orbitallar üzrə aparılmalıdır.

Molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyətinin kvant nəzəriyyəsində kimyəvi rabitənin tərtibi anlayışı xüsusi əhəmiyyət

kəsb edir. Qeyd edək ki, rabitənin tərtibi və rabitənin neçə qat olması müxtəlif anlayışlardır və onları bir-birindən fərqləndirmək lazımdır.

Üzvi kimyada  $\sigma$ -rabitənin tərtibi 1-ə, etan, etilen və asetilen molekullarında, uyğun olaraq, bir qat  $C-C$ , ikiqat  $C=C$  və üçqat  $C\equiv C$  rabitələrinin tərtibi isə 1,2 və 3-ə bərabər qəbul olunmuşdur. Buradan aydın olur ki, etan, etilen və asetilen molekullarında  $\pi$ -rabitənin tərtibi, uyğun olaraq, 0,1 və 2 olmalıdır. Lakin digər üzvi birləşmələrin molekullarında  $\pi$ -rabitənin tərtibi həm müxtəlif, həm də kəsr ədəd olur. Ona görə də  $\pi$ -rabitənin tərtibi dəyişən və ya kəsr rabitə tərtibi adlanır. Dəyişən rabitə tərtibi atomlar arasında elektron sıxlığının paylanması ilə, yəni

$$\begin{aligned} \varphi_i \varphi_i &= \sum_{q,q'} c_{qi}^* c_{q'i}^* \chi_q \chi_{q'}^* = \\ &= \sum_q c_{qi}^* c_{qi}^* \chi_q \chi_q^* + \sum_{q < q'} \left( c_{qi}^* c_{q'i}^* \chi_q \chi_{q'}^* + c_{q'i}^* c_{qi}^* \chi_{q'} \chi_q^* \right) \end{aligned} \quad (59.7)$$

hasilində çarpaz hədlərlə təyin olunur. Belə ki,  $c_{qi}^* c_{q'i}^*$  və ya  $c_{qi}^* c_{q'i}^*$  əmsallarının qiymətinin böyük olması o deməkdir ki,  $\varphi_i$  molekulyar orbitalindəki elektron  $q$  və  $q'$  atomları arasındakı oblastda böyük ehtimalla yerləşir.

1939-cu ildə Koulson kəmiyyətə

$$p_{qq'}(i) = \frac{n_i}{2} (c_{qi}^* c_{q'i}^* - c_{qi} c_{q'i}) \quad (59.8)$$

kimi təyin olunan parsial dəyişən rabitə tərtibi anlayışını daxil etmişdir.  $c_{qi}$  əmsalları həqiqi ədədlər olsa, (59.8) ifadəsi

$$p_{qq'}(i) = n_i c_{qi} c_{q'i} \quad (59.9)$$

şəklinə düşər. Burada  $p_{qq'}(i)$  kəmiyyəti  $\varphi_i$  molekulyar orbitalinin  $q-q'$  rabitəsinin dəyişən rabitə tərtibinə verdiyi paydır. Bu pay müsbət işarəli, mənfi işarəli və sıfır bərabər ola bilər.

1)  $p_{qq'}(i) > 0$  olduqda  $\varphi_i$  molekulyar orbitali  $q$  və  $q'$  atomları arasında kimyəvi rabitə əmələ gətirir və rabitə yaradan MO adlanır;

2)  $p_{qq'}(i) < 0$  olduqda  $c_{qi}$  və  $c_{q'i}$  əmsallarından biri mənfi işarəlidir. Bu isə o deməkdir ki,  $\varphi_i$  molekulyar orbitalinin düyün

müstəvisi atomlar arası oblastda yerləşir, yəni  $\varphi_i$  molekulyar orbitali rabitəni zəiflədir və rabitəni zəiflədən (dağıdıcı) MO adlanır;

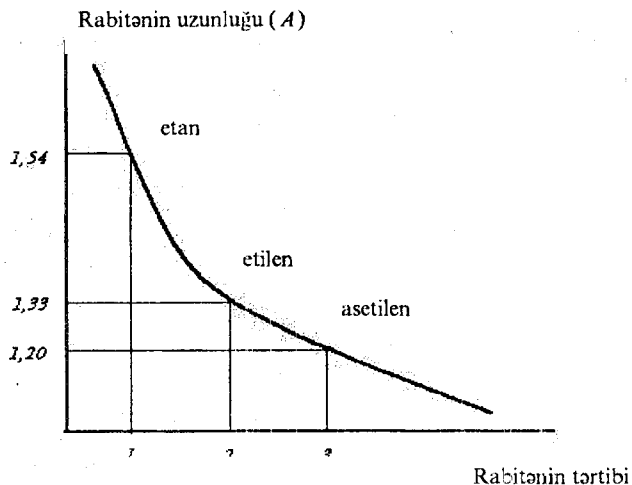
3)  $p_{qq'}(i) = 0$  olduqda  $c_{qi}$  və  $c_{q'i}$  əmsallarından biri sıfıra bərabərdir. Bu isə o deməkdir ki,  $\varphi_i$  molekulyar orbitalının öüyün müstəvisi atomların birindən keçir, yəni belə molekulyar orbital  $q - q'$  rabitəsinə pay vermir və rabitə əmələ gətirməyən MO adlanır.

Molekulda  $q - q'$  rabitəsinin tam dəyişən tərtibi

$$P_{qq'} = \sum_i p_{qq'}(i) = \sum_i n_i c_{qi} c_{q'i} \quad (59.10)$$

kimi təyin olunur.  $P_{qq'}$  kəmiyyəti  $q - q'$  rabitəsində  $\pi$ -elektron sıxlığını xarakterizə edir. Molekulun əsas halında  $P_{qq'}$  kəmiyyətləri həmişə müsbət işarəlidirlər.

Müəyyən edilmişdir ki, kimyəvi rabitənin tərtibi ilə uzunluğu arasında monoton asılılıq vardır: rabitənin tərtibi böyük olduqca onun uzunluğu kiçik olur və əksinə. Bu asılılığın qrafiki 59.1 şəklində göstərilmişdir. Bu qrafikin



Şəkil 59.1. Rabitənin uzunluğu ilə tərtibi arasında asılılıq qrafiki

mühüm əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, rabitənin uzunluğunu bilərək həmin qrafikdən rabitənin tərtibini tapmaq olar və əksinə. Məsələn, benzol molekulunda C-C rabitəsinin uzunluğunun  $1,39^0 \text{ \AA}$  olduğunu bilərək bu qrafikdən onun tərtibi üçün 1,67 qiymətini tapırıq. Deməli, benzol molekulunda dəyişən rabitə tərtibi 0,67-yə bərabərdir.

Qeyd edək ki, rabitənin tərtibi həm də onun möhkəmlik ölçüsüdür: rabitənin tərtibi böyük olduqca, o, daha möhkəm olur. Bu, o deməkdir ki, molekulda atomun qonşu atomlarla əmələ gətirdiyi bütün kimyəvi rabitələrin tərtiblərinin cəmi böyük olduqca, bu atom molekul ilə daha möhkəm bağlı olur, yəni reaksiya baxımından belə atomun fəallığı az olur. Əks halda isə molekulda atomun reaksiyaya girmək qabiliyyəti yüksək olur. Molekulda atomun reaksiyaya girmək qabiliyyətini kəmiyyətə xarakterizə etmək üçün atomun qalıq və ya sərbəst valentliyi anlayışından istifadə edilir.

Atomlar kimyəvi reaksiyaya girərək bir-biri ilə birləşib molekul əmələ gətirdikdə öz valentlik imkanlarının heç də hamısını sərf etmirlər. Ona görə də molekulda hər bir atomun qalıq valentliyi olur. 1946-cı ildə Koulson molekulda  $q$  atomunun qalıq valentliyini xarakterizə etmək üçün

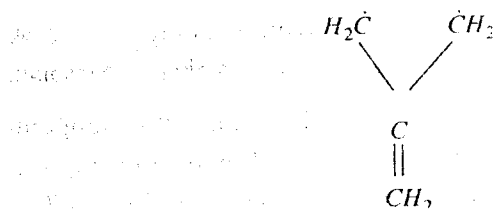
$$F_q = N_q^{maks} - N_q \quad (59.11)$$

kimi təyin olunan  $F_q$  sərbəst valentlik indeksini daxil etmişdir.

Burada

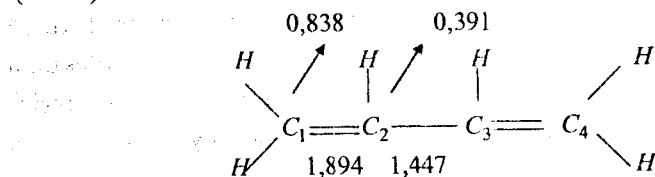
$$N_q = \sum_{q'} P_{qq'} \quad (59.12)$$

$q$  atomunun baxılan molekulda rabitə tərtiblərinin cəmidir.  $N_q^{maks}$  isə  $q$  atomunun əmələ gətirə bildiyi kimyəvi rabitələrin tərtiblərinin cəminin mümkün olan maksimal qiymətidir. Məsələn, karbon atomu üçün  $N_C^{maks} = 3 + \sqrt{3} = 4,732$  olur. Bu, hipotetik trimetilenmetan



molekulunda mərkəzi karbon atomunun rabitə tərtiblərinin cəminə bərabərdir.

Misal olaraq, butadien molekulunda ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) karbon atomlarının sərbəst valentlik indekslərinin hesablanmasına baxaq. Rabitələrin tərtibləri Hückel metoduna (§13) əsasən 14.1 cədvəlindən və (59.10) düsturundan istifadə etməklə tapılmışdır:



Bu molekulda  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$  və  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  karbon atomları, uyğun olaraq, bir-birinə simmetrik yerləşmişlər. Ona görə də həmin atomlar üçün  $N_1 = N_4$ ,  $N_2 = N_3$ ,  $F_1 = F_4$  və  $F_2 = F_3$  olmalıdır.  $\text{C}-\text{H}$   $\sigma$  rabitələrin tərtibinin 1-ə bərabər olduğunu qəbul edərək (59.12) düsturuna əsasən

$$N_1 = N_4 = 2 \cdot 1 + 1,894 = 3,894, \quad (59.13)$$

$$N_2 = N_3 = 1 + 1,894 + 1,447 = 4,341$$

olduğunu tapırıq.

(59.11) və (59.13) düsturlarına əsasən butadien molekulunda karbon atomlarının sərbəst valentlik indekslərini hesablayaq:

$$F_1 = F_4 = 4,732 - 3,894 = 0,838, \quad (59.14)$$

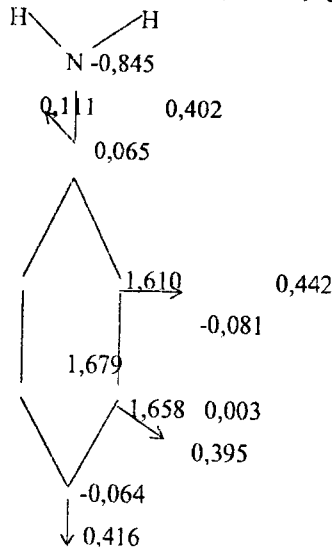
$$F_2 = F_3 = 4,732 - 4,341 = 0,391.$$

Molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün molekulyar diaqramlardan istifadə olunması çox əlverişlidir. Baxılan molekul üçün molekulyar diaqramı qurmaq məqsədilə bu

molekulun struktur formulunda aşağıdakı kəmiyyətləri göstərmək lazımdır:

- 1) atomların effektiv yükləri (hər bir atomun yanında yazılır);
- 2) kimyəvi rabitələrin tərtibləri (rabitə xəttinin üzərində yazılır);
- 3) atomların sərbəst valentlikləri (atomdan çəkilməmiş oxun ucunda yazılır);
- 4) bir-birinə ekvivalent olan kəmiyyətlər molekulyar diaqramlarda adətən yazılmır.

Məsələn, butadien molekulu üçün molekulyar diaqram yuxarıda göstərilmişdir. Anilin molekulu ( $C_6H_5NH_2$ ) üçün isə Hükkel metoduna əsasən qurulmuş molekulyar diaqram aşağıdakı kimidir:



Molekulyar diaqramlar molekulların reaksiyaya girmək qabiliyyəti haqqında qabaqcadan fikir söyləməyə və onu izah etməyə imkan verir. Məsələn, atomların effektiv yükləri yüklü reagentin birləşmə biləcəyi ən böyük ehtimallı yeri müəyyən edir. Doğrudan da, aydındır ki, müsbət yüklənmiş reagentin mütləq qiymətə böyük mənfə effektiv yük olan yerə birləşməsi ehtimalı daha böyükdür. Molekulyar diaqramda sərbəst valentlik neytral sərbəst radikalların

birləşə biləcəyi yeri təyin edir. Rabitənin tərtibi təkcə onun uzunluğunu deyil, həm də bu rabitədə iştirak edən atomların molekulla bağlılıq dərəcəsini müəyyən edir.

Molekulyar diaqramlar molekulların quruluşu və xassələri arasındakı əlaqəni, yəni quruluş və xassə məsələlərini də tədqiq etməyə imkan verir.



## ӘДӘБИҮҮАТ

1. Гейтлер В. Квантовая теория и гомеополярная химическая связь, Харьков, ГОНТИ НКТП, 1934, 104 с.
2. Гельман Г. Квантовая химия, М.-Л., Главная редакция технико-теоретической литературы, 1937, 546 с.
3. Пенни В., Ван-Флек И., Шерман А. Квантовая теория валентности, М., ГОНТИ НКТП, 1938, 176 с.
4. Энрико Ферми. Молекулы и кристаллы, М., ИЛ, 1947, 266 с.
5. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж. Квантовая химия, М., ИЛ, 1948, 527с.
6. Гайтлер В. Элементарная квантовая механика, М., ИЛ, 1948, 136 с.
7. Веселов М.Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул, М., Гос. изд. Техничко-теоретический литературы, 1955, 184 с.
8. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия, М., ФМ, 1962, 892 с.
9. Коулсон Ч. Валентность, М., ИЛ, 1965, 426 с.
10. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, М., ИЛ, 1965, 413 с.
11. Бете Г. Квантовая механика, М., Мир, 1965, 333 с.
12. Драго Р. Физические методы в неорганической химии, М., Мир, 1967, 464с.
13. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия, М., Мир, 1967, 379 с.
14. Маррел Дж, Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности, М., Мир, 1968, 520с.
15. Кристи Р., Питти А. Строение вещества: введение в современную физику, М., Наука, 1969, 595 с.
16. Пентин Ю.А. Вращательная изомерия молекул, М., Знание, 1969, 64 с.

17. Дей К., Селвин Д. Теоретическая неорганическая химия, М., Химия, 1969, 432 с.
18. Волкенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул, М., Наука, 1972, 699 с.
19. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул, М., Мир, 1972, 380с.
20. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии, М., Мир, 1972, 590 с.
21. Болотин А.Б., Степанов Н.Ф. Теория групп и ее применения в квантовой механике молекул, М., изд. МГУ, 1973, 227 с.
22. Давыдов А.С. Квантовая механика, М., ФМ, 1973, 703 с.
23. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул, М., Химия, 1974, 432 с.
24. Кемпбел Дж. Современная общая химия, М., Мир, 1975, 549 с.
25. Ахметов Н.С. Неорганическая химия, М., ВШ, 1975, 672 с.
26. Яцимирский К.Б., Яцимирский В.К. Химическая связь, Киев, Наукова думка, 1975, 303 с.
27. Цюлике Л. Квантовая химия, М., Мир, 1976, 512 с.
28. Татевский В.М. Строение молекул, М., Химия, 1977, 512 с.
29. Развитие учения о валентности, под ред. д.х.н. В.И. Кузнецова, М., Химия, 1977, 248 с.
30. Спр. «Молекулярные постоянные неорганических соединений» под ред. К.С.Краснова, Л., Химия, 1979, 446 с.
31. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, М., ВШ, 1979, 407 с.
32. Николаев Л.А. Современная химия, М., Просвещение, 1979, 311 с.
33. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике, М., Атомиздат, 1980, 240 с.
34. Щембелов Г.А., Устынюк Ю.А. и др. Квантовохимические методы расчета молекул, М., Химия, 1980, 255 с.
35. Дмитриев И.С., Семенов С.Г. Квантовая химия – ее прошлое и настоящее, М., Атомиздат, 1980, 160 с.

36. Нагакура С., Накадзима Т. и др. Введение в квантовую химию, М., Мир, 1982, 264 с.
37. Флайгер У. Строение и динамика молекул, М., Мир, 1982, т.1-2, 872 с.
38. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии, М., Мир, 1985, 384 с.
39. Фларри Р. Квантовая химия, М., Мир, 1985, 472 с.
40. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика, Л., Химия, 1986, 225 с.
41. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах, М., Мир, 1987, 304 с.
42. Леше А. Физика молекул, М., Мир, 1987, 228 с.
43. Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии, М., ВШ, 1989, 303 с.
44. Е.Ә.Мәсимов, И.И.Һүсејнов, Т.М.Мүрсәлов. Маддәнин гурулушу, Бақы, 1997, 325 с.
45. Е.Ә.Мәсимов, Т.М.Мүрсәлов. Atom fizikası, Bakı, 2002, 912 s.

# M Ü N D Ə R İ C A T

<b>I FƏSİL. Molekul haqqında ümumi məlumat</b> .....	7
§1. Molekul haqqında təsəvvürlərin inkişafı.....	7
§2. Molekulların kütlələri və ölçüləri.....	11
§3. Molekulların dalğa xassələri.....	19
<b>II FƏSİL. Molekullar üçün Şredinger tənliyi</b>	
§4. Molekulda hərəkət növləri və adiabatik yaxınlaşma.....	22
§5. Molekuldakı hərəkət növlərinə uyğun olan enerjilərin bir-biri ilə müqayisəsi.....	38
§6. Molekulyar spektrlərin ümumi xarakteri.....	43
§7. Molekulun elektron enerjisinin nüvələrarası məsafələrdən asılı olması.....	54
§8. Molekul üçün Şredinger tənliyində elektron, rəqs və fırlanma koordinatlarının bir-birindən ayrılması.....	65
<b>III FƏSİL. Molekul fizikasında sadə kvantmexaniki metodlar</b>	
§9. Molekulların kvantmexaniki hesablanması əsas metodları.....	79
§10. Valent rabitələri (VR) metodu.....	81
§11. Molekulyar orbitallar (MO) metodu.....	86
§12. Volsberq-Helmhols (VH) metodu.....	93
§13. Hükkel metodu.....	96
§14. Hükkel metodunun tətbiqinə aid misallar.....	105
§15. MO LCAO metodunda molekulun simmetriya xassələrindən istifadə olunması.....	123
<b>IV FƏSİL. Kimyəvi rabitənin növləri</b>	
§16. Birelektronlu kimyəvi rabitə. $H_2^+$ ionu .....	142
§17. Kovalent rabitə. $H_2$ molekulu.....	155
§18. İkiatomlu molekularda kovalent rabitə.....	166
§19. İon rabitəsi.....	168
§20. Donor-akseptor rabitəsi .....	175
§21. Hidrogen rabitəsi .....	177
§22. Metallik rabitə .....	180
§23. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri.....	182
§24. Kompleks birləşmələr .....	189

§25. Kimyəvi rabitə və valentlik haqqında təsəvvürlərin inkişafı... 196

### V FƏSİL. Molekullarda izomerlik

§26. Molekulların quruluşu haqqında təsəvvürlərin inkişafı.....215

§27. Quruluş izomerliyi.....234

§28. Fəza izomerliyi.....237

§29. Kompleks birləşmələrin izomerliyi.....243

§30. Konformasiya analizi haqqında.....245

### VI FƏSİL. Kimyəvi rabitələrin istiqamətlənməsi

§31. Çoxatomlu molekullarda ikielektronlu rabitə .....256

§32. Atom orbitallarının hibridləşməsi.....260

§33. Atom orbitallarının  $sp^3$ -hibridləşməsi.  $CH_4$  molekulu.....263

§34. Atom orbitallarının  $sp^2$ -hibridləşməsi.  $C_2H_4$  molekulu.....272

§35. Atom orbitallarının  $sp$ -hibridləşməsi.  $C_2H_2$  molekulu.....277

§36. Atom orbitallarının hibridləşməsinin ümumi nəzəriyyəsi.....280

§37. Atomun valent hali .....290

§38.  $\sigma$ -,  $\pi$ - və  $\delta$ -rabitələr .....292

§39. Bir-, iki- və üçqat rabitələr .....294

§40. Kimyəvi rabitələrin uzunluğu.....302

§41. Valent bucaqları .....306

§42. Kimyəvi rabitənin möhkəmliyi .....308

### VII FƏSİL. Molekulların termləri

§43. İkiatomlu molekullarda elektronların halları .....315

§44. Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların  
elektron konfigurasiyaları .....318

§45. İkiatomlu molekullar üçün enerji diaqramı.....321

§46. Eyni atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların  
molekulyar orbitalları.....322

§47. Müxtəlif atomlardan ibarət olan ikiatomlu molekulların  
molekulyar orbitalları.....333

§48. Elektrik konfigurasiyasına görə ikiatomlu  
molekulların bəzi xassələrinin izahı.....339

§49. Xətti molekulların elektron hallarının təsnifatı.....341

§50. İkiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasına  
daxil olan termlərin tapılması.....345

§51. İkiatomlu molekulun elektron konfigurasiyasına daxil olan termlərin dalğa funksiyalarının tapılması.....	350
§52. Qeyri-xətti molekulun elektron hallarının təsnifatı.....	355
<b>VIII FƏSİL. Xartri-Fok-Rutan (XFR) metodu</b>	
§53. Molekulun tam elektron enerjisi.....	361
§54. Molekullar üçün Xartri-Fok metodu.....	372
§55. Molekullar üçün Xartri-Fok-Rutan metodu.....	382
§56. Molekullar üçün XFR tənləklərinə daxil olan çoxmərkəzli inteqralların təsnifatı.....	388
§57. Sleyter atom orbitalları.....	391
§58. Molekul fizikasında yarımempirik kvantmexaniki metodlar.....	399
§59. MO LCAO metoduna görə molekulun reaksiyaya girmək qabiliyyəti .....	405

Yığılmağa verilmişdir: 02.05.06

Çapa imzalanmışdır: 10.05.06.

Kağızın formatı 60x84 1/16. Tiraj 300. şərti ç/v 26,25 Sifariş 37

---

Sumqayıt Dövlət Universitetinin mətbəəsində çap olunmuşdur.

Ünvan 5008, Sumqayıt ş. 43-cü məhəllə