

ASƏF QULİYEV

**QEYRİ-ÜZVİ KİMYANIN
NƏZƏRİ ƏSASLARI**

Ali məktəblər üçün dərslik

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyi tərəfindən təsdiq edilmişdir
(22.09.2003-cü il tarixli 802 sayılı əmr)*

BAKI – 2003

546
+ 182

Elmi redaktor: k.e.dok., prof. Ə.N.Qurbanov

Rəy verənlər: k.e.dok., prof. F.M.Sadıqov
k.e.dok., prof. G.Z.Süleymanov
k.e.dok., prof. N.A.Verdizadə

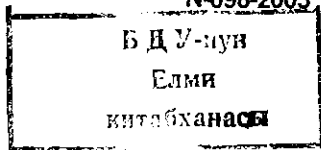
A.C.Quliyev. Qeyri-üzvi kimyanın nəzəri əsasları.
Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı, «Nurlan», 2003
386 səh.

Kitaba qeyri-üzvi kimyanın ümumi nəzəri məsələlərini əhatə edən mövzular daxil edilmişdir. Atomun quruluşu, kimyəvi rəbitə və molekulun quruluşunun öyrənilməsinə dair verilən mövzularda kvant mexanikasının müddəalarından geniş istifadə olunmuşdur.

Kitab ali məktəblərin kimya fakültələrinin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Ondan həmçinin kimyanın nəzəri məsələləri ilə daha dərinlən tanış olmaq istəyən başqa fakültələrin (fizika, biologiya və s.) tələbələri də istifadə edə bilərlər. Kitab orta və ali məktəblərin müəllimləri, elmi işçilər, aspirantlar və magistrantlar üçün də faydalı ola bilər.

Q 4306021500-659 Qrifi nəşr

N-098-2003



© "Nurlan", 2003

ÖN SÖZ

Respublikamızın iqtisadi inkişafının müasir mərhələsində xalq təhsili sistemində həyata keçirilən islahatlar elmin və texnikanın müasir inkişaf səviyyəsinə uyğun biliklərlə silahlanmış, geniş dünyagörüşünə malik yüksək ixtisaslı kadrların hazırlanmasında ali məktəblərin üzərinə mühüm vəzifələr qoyur. Bu vəzifələri yerinə yetirmək üçün Azərbaycan dilində elmin son nailiyyətlərini əhatə edən dərsliklər və dərs vəsaitlərinin olması zəruridir.

«Qeyri-üzvi kimyanın nəzəri əsasları» dərsliyində ali məktəblərin qeyri-üzvi kimya proqramının nəzəri hissəsi əhatə olunmuşdur. Kitab müəllifin ADPU-nun kimya fakültəsində oxuduğu mühazirələr əsasında yazılmışdır. Giriş və dörd fəsildən ibarət olan bu kitabda qeyri-üzvi kimyanın nəzəri problemlərinin təkamülü, atom və molekulların quruluşuna dair müasir təsəvvürlərin əsasları, atomun kvant-mexaniki modeli və kimyəvi elementlərin dövri sistemi, nüvə kimyası, kimyəvi rabitə və molekulların quruluşu haqqında elmin son nailiyyətlərini əhatə edən geniş material verilir. Nəzəri materialın tələbələr tərəfindən asan mənimsənilməsinə təmin etmək məqsədilə kitaba atom və molekulların quruluşuna dair çoxlu sayda sxemlər, cədvəllər və hesablama nümunələri daxil edilmişdir.

Kimyanın nəzəri problemlərinin həlli atom və molekulların kvant-mexaniki modelinə əsaslandığı üçün qeyri-üzvi kimyanın nəzəri əsaslarının öyrənilməsi kvant mexanikasının əsas müddəaları ilə tanış olmağı tələb edir. Kitab məhz bu tələblər baxımından yazılmışdır. Kitabda kimya üçün əhəmiyyətli olan tənliklər və hesablama nümunələrinin öyrənilməsinə verilən riyazi tələb böyük deyil. Ali məktəblərin kimya və kimya-biologiya fakültələrində fizika və riyaziyyat fənlərinin tədrisi tələbələrin kvant mexanikasının əsaslarına dair daha geniş məlumat almalarına şərait yaradır.

Kitabda qeyri-üzvi kimyanın nəzəri əsaslarına dair verilən biliklər sistemi tələbələrin kimyəvi elementlərin və onların birləşmələrinin xassələrini dərinəndən öyrənmələrinə xidmət edəcəkdir.

Kitab haqqında rəy və təkliflərini göndərən oxuculara qabaqcadan minnətdarlığımı bildirirəm.

Müəllif

GİRİŞ

QEYRİ-ÜZVİ KİMYANIN NƏZƏRİ PROBLEMLƏRİNİN TƏKAMÜLÜ

Kimya biliklərinin yaranma tarixinin çox qədim olmasına baxmayaraq onun faktları, qanunları və nəzəriyyələri öyrənən müstəqil elmə çevrilməsi yalnız XIX əsrin əvvəllərində mümkün olmuşdur. Başqa təbiət elmləri (astronomiya, biologiya, fizika və s.) kimi kimyanın da inkişaf yolu düzxətli və hamar olmamışdır. Müxtəlif tarixi dövrlərdə dini, siyasi baxışlar, fikirlərin mübarizəsi kimyanın inkişafına mane olmuşdur.

Tarixi mənbələr göstərir ki, XIX əsrə qədər kimyada nəzəri təsəvvürlərin inkişafı çox ləng getmişdir. Kimya yalnız insanların həyat tələbatına uyğun maddələrin alınmasına və istehsalın təkmilləşdirilməsinə xidmət etmişdir. Yeni eraya qədər insanlar yalnız özlərinə lazım olan maddələri almaq üçün bəzi kimyəvi çevrilmələrdən istifadə etməyi öyrənmişlər. Belə ki, qədim dövrün inkişaf etmiş ölkəsi olan Misirdə insanlar filizdən demiri, misi, gümüşü, qurğuşunu almağı bacarmışlar. Lakin qədim dövrün insanlarında maddələrin tərkibi və onların çevrilmələri haqqında elmi təsəvvürlər olmamışdır.

Bizim eradan əvvəl (b.e.ə.) VII-IV əsrlərdə maddələrin xassələri və çevrilmələrinə dair biliklər qədim Misir, Hindistan, Çin, Türkiyə və başqa Şərq ölkələrində materiya və onun quruluşu haqqında fəlsəfi baxışların formalaşmasına təsir etmişdir. B.e.ə.V-III əsrlərdə yunan filosofları Şərq fəlsəfi fikrini inkişaf etdirərək materiya və onun ilkin başlanğıcı saydıqları atom (Levkip, Demokrit) və element (Aristotel) haqqında fəlsəfi təlimlər yaratmışlar. Lakin bu təlimlərdə təsvir olunan atom və element anlayışları daha çox abstrakt xarakter daşıdıqlarına görə kimya təsəvvürlərinin əsaslarına daxil olmamışdılar. Buna görə də o dövrdə atom və element anlayışlarının yaranması maddələr haqqında kimya biliklərinin dərinləşməsinə gətirib çıxarmamışdır.

Əlkimya dövründə (b.əranın IV-XVI əsrləri) Aristotel təliminin hakim mövqeyi və uzun müddət davam edən mürəkkəb ictimai-siyasi şərait kimyanın bir elm kimi formalaşmasına imkan verməmişdir. Aristotel təliminin kimyanın inkişafına təsiri haqqında aydın təsəvvürə malik olmaq üçün onun bəzi xüsusiyyətlərini nəzərdən keçirək. Aristotel təliminə görə bütün maddələr beş elementdən təşkil olunmuşlar. Aristotelin elementlərinə Empedoglin maddələrin ilkin başlanğıcı kimi qəbul etdiyi dörd ünsür (od, torpaq, su, hava) və özünün daxil etdiyi, bütün maddələrə nüfuz edən, ruh təbiətli beşinci başlanğıc (kvintessensiya – beşinci mahiyyət) aid edilirdi. Aristotel birinci dörd elementi maddələrin xassələrinin daşıyıcıları kimi qəbul edirdi. O, hiss üzvləri ilə duyula bilən istilik, quraqlıq, soyuq, rütubət kimi xassələri nəzərdə tuturdu. Elementlərin hər biri iki xassənin daşıyıcısıdır: od – isti və qurudur, torpaq – quru və soyuqdur, su – soyuq və rütubətli, hava – rütubətli və istidir. Bütün maddələrin tərkibinə nüfuz edən beşinci element bir elementin digərinə çevrilməsini törədir. Bu ideya metalların, mineralların və başqa maddələrin beşinci elementin (sonralar onu “fəlsəfə daşı” adlandırmışlar) təsiri ilə bir-birinə çevrilməsinin mümkünlüyünü təsdiq edirdi. Beləliklə, Aristotelin element haqqında təlimi əlkimyanın nəzəri əsasına çevrilmişdi. Buna görə də əlkimya dövründə kimyanın nəzəri problemlərinin təkamülündə əsaslı dəyişiklik yaranmamışdır. Lakin, əlkimyaçılar metalları qızıla və ya gümüşə çevirən, bütün xəstəlikləri sağaldan “fəlsəfə daşı”, “sağlamlıq cövhəri” və s. adlandırılan maddəni axtarmaq yolunda çoxlu sayda yeni maddələr almış və onların xassələrini öyrənmişlər. Onlar sulfat, xlorid, nitrat turşularını, qələviləri, çar arağını, fosforu və s. kəşf etmişlər.

XIV-XVI əsrlərdə kimyaçıların bir çoxu əlkimyanın metalları qızıla çevirmək ideyasının müvəffəqiyyətsizliyə uğradığını görüb ondan uzaqlaşmışlar.

XVII əsrdə astronomiya, riyaziyyat, fizika elmlərinə nisbətən kimyanın inkişafı geri qalırdı. Kimyaçılar metalların çevrilməsi və dərman maddələrinin alınması sahəsində ax-

tarıqlar aparırdılar. XVII əsrin sonunda kimya eksperimenti nəzəriyyəni ötüb keçmişdi. Nəzəriyyə əlkimya təsəvvürləri səviyyəsində qalırdı.

Avropa ölkələrində metallurgiyanın inkişafı yeni yanacaq növlərinin tapılmasını, yanma, oksidləşmə və reduksiya proseslərinin izah olunmasını tələb edirdi. Alman kimyaçısı və həkimi Georq Ştal 1700-cü ildə yanma prosesini izah etmək üçün flogiston nəzəriyyəsini təklif etmişdir (flogistos- alovlanan deməkdir). Bu nəzəriyyəyə görə yanma qabiliyyətinə malik olan bütün maddələrin tərkibində "flogiston" adlanan maddə olur. Maddələri közərtədikdə flogiston ayrılır. Flogiston nəzəriyyəsi dəqiq elmi metodlara əsaslanmasa da onun bəzi müddəaları metallurgiya praktikasına uyğun olduğuna görə qəbul olunurdu. Lakin XVIII əsrin II yarısında kimyada dəqiq elmi metodların tətbiqi və fransız alimi Antuan Loran Lavuazye tərəfindən yanmanın oksigen nəzəriyyəsinin kəşfi (1777) nəticəsində flogiston nəzəriyyəsi elmi əhəmiyyətini itirmişdir.

Oksigen nəzəriyyəsi XVIII əsrin sonlarında kimyəvi elementlər və onların birləşmələrinin öyrənilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatları genişləndirdi. Analitik kimyanın inkişafı maddələrin tərkibi və onların çevrilməsinə dair əlkimya təsəvvürlərinin və flogiston nəzəriyyəsinin qeyri-elmi mahiyyətini təcrübi faktlarla təsdiq etdi.

XIX əsrin əvvəllərində kimya artıq müstəqil elmə çevrilmişdi. Belə ki, kimya elminin məqsədi, vəzifələri və tədqiqat metodları müəyyən edilmiş, əsas anlayışlar (kimyəvi element, birləşmə, kimyəvi reaksiya və s.) formalaşmış, stexiometrik qanunlar (maddə kütləsinin saxlanması qanunu, tərkibin sabitliyi qanunu, ekvivalentlər qanunu, həndəsi nisbətler qanunu) kəşf olunmuşdur. Kimyaçıların diqqəti bu qanunlar əsasında kimyəvi elementlərin öyrənilməsinə, maddələrin tərkibi ilə onların xassələri arasında qanunauyğun əlaqələrin tapılmasına yönəlmişdir.

Stexiometrik qanunların kəşfi kimyəvi hadisələrin izahında atom haqqında təsəvvürlərdən istifadə olunmasına şərait yaratdı. İngilis alimi Con Dalton ilk dəfə olaraq maddələrin tərkibi və xassələrinə dair təcrübi faktlara əsasla-

naraq atomların maddənin kiçik hissəcikləri olduğunu təsdiq etdi və atom haqqında müasir nəzəriyyənin əsasını qoydu. Daltonun atom nəzəriyyəsinin əsas müddəaları bunlardır: *atomlar maddənin kiçik hissəcikləridir; atomları tərkib hissələrinə ayırmaq və ya bir-birinə çevirmək mümkün deyil; iki və ya daha çox elementlər arasında kimyəvi reaksiya zamanı onların atomları bir-biri ilə sadə tam ədədlər nisbəti ilə birləşirlər; bir-biri ilə birləşən elementlərin çəki (kütlə) nisbətləri tərkibin sabitlik qanununda göstərildiyi kimi atomların özlərinin çəkiləri ilə bilavasitə əlaqəlidir.*

Dalton qazların xassələrinə (kütləsi, ölçüsü, həcmi və s.) dair apardığı tədqiqatların nəticələrini atom haqqında təsəvvürlərlə əlaqələndirərək 1803-cü ildə həndəsi nisbətler qanununu kəşf etmişdir. Daltonun atomların kütləsi, ölçüsü və başqa xassələrini təcrübi üsulların köməyi ilə təyin etməyin mümkünlüyünü elmə daxil etməsi atom nəzəriyyəsini təsdiq edən əsas dəlil olmuşdur.

Daltonun atom nəzəriyyəsində "molekul" anlayışı əvəzinə "mürəkkəb atom" anlayışından istifadə edilməsi və tətbiq olunan üsulların kifayət qədər dəqiq olmaması elementlərin atom kütlələrinin təyində problem yaradırdı. Bu problemi yalnız fransız alimi Gey-Lussakin həcmi nisbətler qanunu (1808), İtaliya alimi Amedeo Avoqadronun eyni temperatur və təzyiqdə müxtəlif qazların bərabər həcmələrində bərabər sayda molekul olması haqqında qanunu (1811) və Fransa alimləri Pyer Dülonq və Aleksis Ptinin (1819), alman alimi Eylxard Miççerlixin (1819), İtaliya alimi Stanislao Kannisaronun (1858) elementlərin atom kütlələrini daha dəqiq təyin etməyə imkan verən üsulları kəşf olunduqdan sonra həll etmək mümkün olmuşdur. Avoqadro göstərmişdir ki, əgər müxtəlif maddələrin molekullarında elementin ən kiçik hissəciyi olan atom haqqında təsəvvürləri saxlamaqla atom nəzəriyyəsinə maddənin sərbəst halda yaşaya bilən ən kiçik hissəciyi – molekul haqqında təsəvvürlər daxil edilərsə, bütün ziddiyyətlər aradan götürülər. Qazların öyrənilməsinə dair təcrübi faktların Avoqadro fərziyyəsini təsdiq etməsinə baxmayaraq kimyaçılar arasında "atom", "molekul", "atom küt-

ləsi", "ekvivalent" anlayışlarına münasibətdə fikir ayrılığı yaranmışdı. Dövrün görkəmli kimyaçısı İsveç alimi İ.Y.Berselius və onun müasirləri "molekul", "ekvivalent" və s. anlayışlara nisbətən "atom" anlayışına üstünlük verirdilər.

Nəzəri kimyanın inkişafında böyük xidmətləri olan İtaliya alimi S.Kannissaro atom və molekul kütlələrinin təyində Avoqadro fərziyyəsinə əsaslanaraq bəsit maddə molekullarının mövcud olmasını təsdiq etmiş və "atom", "molekul", "ekvivalent" anlayışlarının düzgün ifadəsini verməklə Avoqadro fərziyyəsinin doğru olduğunu göstərmişdir. Kimyaçıların birinci ümumdünya qurultayı (1860) Kannissaronun işlərinə yüksək qiymət verərək onun təklifi ilə "atom" və "molekul" anlayışlarının müxtəlifliyini qərara almış və Avoqadro fərziyyəsini bir qanun kimi qəbul etmişdir.

Beləliklə, XIX əsrin II yarısında atom nəzəriyyəsinə molekul anlayışı daxil edilməklə maddənin quruluşu haqqında atom-molekul təliminin əsası qoyuldu. Lakin atom-molekul təliminin hamı tərəfindən qəbul olunması yalnız fransız alimi J.Perrenin 1910-cu ildə atom və molekulların reallığını təcrübədə sübut etməsindən sonra mümkün oldu.

XIX əsrdə atom-molekul təliminin elmi əsaslandırılması kimyanın inkişafında yeni mərhələnin başlanğıcını qoydu. Kimya elmi yeni qanunlar və nəzəriyyələrlə zənginləşdi. Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi (1861), dövrü qanun (1869), dissosiasiya nəzəriyyəsi (1887), koordinasiya nəzəriyyəsi (1893) və s. kəşf olundu. Kimyada atom, molekul, ion, radikal, izomerlik, valentlik, kimyəvi rabitə və s. anlayışlar sistemi formalaşdı. Qazların kinetik nəzəriyyəsinin, termodinamikanın qanunlarının kimyaya tətbiqi fizika və kimya elmləri arasında əlaqəni möhkəmləndirdi.

XIX əsrin sonu və XX əsrin əvvəllərində maddənin quruluşunun öyrənilməsi sahəsində toplanmış təcrübi faktlar materiyanın bölünməsinin son həddi sayılan atom haqqında təsəvvürləri dəyişdi. Radioaktivliyin (1896) və elektronun kəşfi (1897), atomların bölünməzliyi və dəyişməzliyi haqqında təsəvvürləri aradan götürdü. Atomun quruluşunun mürək-

kəbliyini sübut edən təcrübi faktları atomun bölünməzliyi ideyasına əsaslanan atom – molekul təlimi əsasında izah etmək mümkün olmadı. XX əsrdə fizika və kimya elmlərinin sürətlə inkişafı atom və molekul haqqında yeni nəzəriyyələrin yaranması ilə nəticələndi.

XX əsrin əvvəllərində ingilis alimləri Con Tomson (1903) və Ernest Rezerfordun işləri (1911), Danimarka alimi Nils Borun hidrogen atomu haqqında nəzəriyyəsi (1913) maddənin quruluşunun öyrənilməsi sahəsində yeni mərhələnin başlanğıcını qoydu. Atomun quruluşu haqqında təsəvvürlər göstərdi ki, kimyəvi qarşılıqlı təsirlər zamanı atomların nüvələri dəyişikliyə uğramır, onların fiziki və kimyəvi xassələri hər bir atomun elektron quruluşundan asılı olur.

Atomun quruluşu haqqında Bor nəzəriyyəsinə əsaslanaraq alman alimi Valter Kossel elektrostatik nəzəriyyəni (ion nəzəriyyəsi) (1916), Amerika alimi Cilbert Nyuton Luis kovalent rabitə nəzəriyyəsinə kəşf etdilər. Kimyəvi rabitə nəzəriyyəsinin inkişafı və fiziki tədqiqat üsullarının kimyaya tətbiqi sayəsində maddələrin quruluşu, molekularda atomların yerləşməsi, atomlararası qarşılıqlı təsirlər, molekulda atomları birləşdirən qüvvələrin xarakteri və s. kimi problemlərin həlli sahəsində böyük elmi nailiyyətlər qazanılmışdır. Lakin atomun quruluşu haqqında Bor nəzəriyyəsi klassik fizikanın qanunlarına əsaslandığına görə mikrohissəciklərin xassələrinə dair təcrübi faktlara uyğun gəlmirdi. Bəzi alimlərin yaranmış problemi Bor nəzəriyyəsinə inkişaf etdirməklə həll etmək cəhdləri bir nəticə vermədi.

1925-1926-cı illərdə alman alimi Verner Heyzenberq və Avstriya alimi Ervin Şredinger mikrohissəciklərin ikili xassəsinə əsaslanan və müasir dövrdə ən mükəmməl təlim sayılan kvant mexanikasının əsasını qoydular. Kvant mexanikası fizika elminin bir sahəsi olub, mikrohissəciklərin (elektron, proton, neytron və s.) hərəkəti, çevrilməsi və xassələrini öyrənir. Kvant mexanikasında elektronun hərəkət qanunları Şredinger tənliyi ilə ifadə olunur. Elektron dalğa xassəsinə malik olduğuna görə onun hərəkəti dalğa funksiyası ψ (psi)

ilə təsvir edilir. Dalğa funksiyasının mütləq qiymətinin kvadratı $|\psi_{(x, y, z)}|^2$ koordinatları x, y, z olan fəzanın hər hansı bir nöqtəsində elektronun olma ehtimalına mütənasibdir. Kvant mexanikasına görə elektron nüvənin yaxınlığında hər hansı nöqtədə ola bilər, lakin onun müxtəlif nöqtələrdə olma ehtimalı bərabər ola bilməz.

Atomun quruluşu haqqında kvant nəzəriyyəsi Bor nəzəriyyəsinin izah edə bilmədiyi təcrübi faktlara aydınlıq gətirdi. 1927-1930-cu illərdə kvant mexanikasının nəzəriyyə və tədqiqat üsullarının kimyaya nüfuz etməsi sayəsində kimyanın nəzəri problemlərini öyrənən elm sahəsi – kvant kimyası yarandı. Kvant kimyasının sürətlə inkişafı nəticəsində kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi və xassələrini daha dəqiq öyrənən valent rabitələri nəzəriyyəsi, molekul orbitalları nəzəriyyəsi, kristal sahəsi nəzəriyyəsi kəşf edildi, maddələrin maqnit xassələri, metalların elektrikkeçiriciliyi və s. kimi təcrübi faktları izah etmək mümkün oldu. Kvant mexanikasının kimyaya daxil etdiyi anlayışlar sistemi (elektromənilik, rezonans, hibridləşmə, atom və molekul orbitalı və s.) maddələrin quruluşu ilə onların xassələri arasında əlaqələrin öyrənilməsinin əsasını təşkil edir. Hazırda kvant mexanikası müasir kimya elminin nəzəri əsasıdır və onun inkişafında həlledici rol oynayır.

Beləliklə, XX əsrdə maddənin quruluşu haqqında kvant – mexaniki təsəvvürlərin yaranması və inkişafı kimyanın tədqiqat obyektlərini genişləndirdi. Fiziki-kimyəvi tədqiqatların istiqaməti maddələrin quruluşu və reaksiya qabiliyyəti, kimyəvi reaksiyaların mexanizmi və s. kimi əsas problemlərin həllinə yönəldi. Hazırda fiziki tədqiqat üsullarının tətbiqi sayəsində molekulların elektron quruluşu, kimyəvi reaksiyaların mexanizmi və s. haqqında aşkar olunan təcrübi faktların kvant nəzəriyyəsi əsasında ümumiləşdirilməsi nəticəsində kimyada yeni nəzəriyyələrin yaranması davam edir.

I FƏSİL

ATOM VƏ MOLEKULLARIN QURULUŞUNA DAİR MÜASİR TƏSƏVVÜRLƏRİN ƏSASLARI

XIX əsrin sonu və XX əsrin əvvəllərində rentgen şüalarının, radioaktivliyin, elektronun kəşfi və bir çox başqa təcrübi faktlar atomun özü ilə müqayisədə daha kiçik ölçülü hissəciklərdən təşkil olunduğunu aşkara çıxarmaqla onun mürəkkəb quruluşa malik olduğunu təsdiq etdi. O dövrdə mikrohissəciklərin təbiətini əks etdirən qanunlar elmə məlum olmadığından atomun quruluşuna dair verilmiş nəzəriyyələr klassik fizika qanunlarının təsir dairəsindən kənara çıxa bilmirdi.

İşığın dalğa nəzəriyyəsi təsdiq olunduqdan sonra alimlər belə hesab edirdilər ki, mikroaləmdə müşahidə olunan bütün hadisələri klassik mexanika və elektrodinamikanın köməyi ilə izah etmək mümkündür. Lakin istilik şüalanmasının öyrənilməsindən başlayaraq mikroaləmdə gedən proseslərə dair toplanmış çoxlu təcrübi faktları işığın dalğa nəzəriyyəsi əsasında izah etmək mümkün olmurdu. Bu şərait kvant nəzəriyyəsinin yaranmasına gətirib çıxartdı. Alman alimləri Maks Plankın "enerji kvantı" və Albert Eynşteynin "fotoeffekt" və "ışığı kvantı"na dair işləri mikrohissəciklər və onların əmələ gətirdikləri sistemlərin öyrənilməsinin əsasını qoydu.

1.1. ŞÜALANMANIN KVANT NƏZƏRİYYƏSİ

XIX əsrin sonunda metallurgiyanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq cisimlərin istilik şüalanmasının qanunları alimlərin diqqət mərkəzində olmuşdur. İstilik şüalanmasını izah etmək üçün çox təşəbbüslər olmuşdur, lakin onların hamısı nəticəsiz qalmışdır. Alman alimi Maks Plank 1900-cü ildə qızdırılmış cisimlərin spektrində şüalanma enerjisinin dalğa uzunluğundan asılı olaraq paylanmasını izah etmək üçün şüalanmanın kvant nəzəriyyəsini vermişdir. Kvant nəzəriyyəsinə görə

enerjinin ayrılması və udulması fasiləsiz deyil, müəyyən paylarla – kvantlarla olur. “Kvanta” almanca “miqdar” deməkdir. Bu o deməkdir ki, şüa buraxmaq qabiliyyətinə malik olan hər hansı sistem müəyyən enerji vəziyyətləri sırasına malik olmalıdır. Sistemin bir enerji vəziyyətindən (yüksək E_y) digərinə (aşağı E_a) keçməsi kvant enerji şüalandırması ilə müşayiət olunur:

$$\Delta E = E_y - E_a = hv \quad (1.1.)$$

Bu enerji kvantının şüalanma tezliyindən asılılığını ifadə edən Plank tənliyidir. Burada ΔE – ayrılan enerjinin miqdarı, h – Plank sabiti, v - tezlikdir.

$$h = 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ erq.san. və ya } 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ C.san.}$$

Plank tənliyinə görə şüalanmanın bir kvant enerjisi şüalanma tezliyinə mütənəsibdir.

Plank nəzəriyyəsi spektrin bütün sahələrində alınan təcrübi faktları izah etdi.

1.2. ŞÜALANMANIN KORPUSKUL – DALĞA DUALİZMİ

Kimya və fizikanın inkişafının ilk dövrlərində şüa enerjisinin təbiətinin öyrənilməsi maraqlı problemlərdən sayılırdı. Albert Eynşteyn 1905-ci ildə Plankın kvant nəzəriyyəsinə əsaslanaraq fotoeffekt hadisəsini izah edən nəzəriyyə vermişdir. O göstərmişdir ki, metal lövhənin üzərinə düşən işıq hv enerjiyə malik olan işıq kvantlarından və ya fotonlardan təşkil olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, hv enerjiyə malik olan foton metalın səthinə düşdükdə onun enerjisinin bir hissəsi metaldan elektronun ayrılmasına, qalan hissəsi isə elektronun kinetik enerjisinə sərf edilir. Fotoeffekt üçün Eynşteyn tənliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$hv = E_1 + \frac{1}{2} mv^2 \quad (1.2)$$

burada $h\nu$ - fotonun enerjisi, E_1 – elektronun metaldan ayrılması üçün sərf olunan enerji, $\frac{1}{2}mv^2$ – elektronun kinetik enerjisidir.

Təcrübə göstərmişdir ki, fotoeffekt hadisəsi qısa dalğa uzunluğuna malik olan şüalanmanın təsirindən yaranır. Dalğa uzunluğu kiçildikcə elektromaqnit rəqs tezliyi artır və foton böyük enerjiyə malik olur.

Foton enerjiyə malik olduğu kimi kütləyə də malik olmalıdır. Eynşteynin nisbilik nəzəriyyəsinə görə kütlə ilə enerji arasındakı münasibət $E=mc^2$ tənliyi ilə ifadə olunur. Eynşteyn tənliyini Plank tənliyi ilə əlaqələndirsək aşağıdakı tənliyi alarıq:

$$mc^2 = h\nu$$

$\nu = \frac{c}{\lambda}$ olduğunu nəzərə alsaq tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

Buradan $h\nu$ enerjiyə malik olan fotonun kütləsini ifadə edən tənlik alınır:

$$m = \frac{h}{c\lambda} \quad (1.3)$$

Burada m – fotonun kütləsi, h – Plank sabiti, c – boşluqda işıq sürəti ($c=3 \cdot 10^8$ m/san), λ - işıq dalğalarının uzunluğudur.

Fotoeffekt hadisəsi şüalanmanın hissəciklər selindən – korpuskullardan ibarət olmasını təsdiq etdi. Bununla belə işığın interferensiya və difraksiyası onun dalğa xassəli olması ilə izah olunur. Beləliklə, şüalanmanın korpuskul – dalğa dualizmi təcrübədə təsdiq edilmişdir.

Elektromaqnit şüalanmasının kvant xassəli olmasına dair təsəvvürləri Amerika alimi A.Kompton 1922-ci ildə rentgen şüalarının sərbəst elektronlarda (zəif birləşmiş) səpələnməsini öyrənməklə təsdiq etmişdir. Kompton müəyyən etmişdir ki, elektromaqnit şüalanması elektronlarda səpələnərkən

onun dalğa uzunluğu artır. O, bu effekti elektronla foton arasında baş verən toqquşmanın nəticəsi kimi izah etmişdir. Kompton göstərmişdir ki, foton yalnız enerji və kütləyə deyil, impulsa da malik olmalıdır. Işıq sürəti ilə hərəkət edən fotonun sükunət kütləsi sıfıra bərabərdir.

Foton elektronla toqquşduqda impulsun müəyyən hissəsini elektrona verir (impulsun saxlanması qanunu). Buna görə də yayılan elektromaqnit şüalanmasının tezliyi azalır.

1.3. ATOM SPEKTRLƏRİ

Atom və molekulların quruluşuna dair geniş məlumatların alınması şüalanmanın spektr tərkibi öyrənildikdən sonra mümkün olmuşdur. Atom spektrlərinin ardıcıl öyrənilməsi sayəsində bir çox qanunauyğunluqlar aşkar edilmiş və nəhayət XX əsrin əvvəllərində spektrlərə dair çoxlu təcrübi faktlar toplanmışdır. Artıq müəyyən olunmuşdur ki, hər bir element atomu və maddə molekulu dalğa uzunluğunun müəyyən qiymətinə uyğun gələn xətlər və ya zolaqlar dəstindən ibarət xarakterik spektr əmələ gətirirlər.

İsveç alimi İ. Balmer 1885-ci ildə hidrogen atomunun spektrində doqquz xətti əlaqələndirən tənlik vermişdir:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) \quad (1.4)$$

burada λ - dalğa uzunluğu, λ_0 - Balmer sabiti ($\lambda_0 = 3646 \text{ \AA}$), n - tam ədəddir, yalnız 3, 4, 5, 6, ..., ∞ qiymətlər ala bilər.

(1.4) tənliyində dalğa uzunluğunu λ dalğa ədədi $\bar{\nu}$ ilə əvəz etdikdə Balmer tənliyi aşağıdakı formanı alır:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=3,4,5,6... \quad (1.5)$$

$\bar{\nu}$ - dalğa ədədi adlanır və $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ilə ifadə olunur.

R 1 sm-də yerləşən dalğaların sayını göstərir. R - Rıdberq sabitidir. Hidrogen atomu üçün $R=109677,58 \text{ sm}^{-1}$.

Ridberq sabitinin bu qiyməti başqa elementlər üçün çox az dəyişir.

Görünən sahənin H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} ilə işarə olunan xətləri ultra-bənövşəyi sahədə onlara yaxın yerləşən beş xətlə birlikdə Balmer seriyasını əmələ gətirir. Bu seriyanın spektr xətlərinin dalğa ədədləri Balmer tənliyi ilə hesablanır.

Sonralar hidrogen atomunun spektrində uzaq ultrabənövşəyi və infraqırmızı sahələrdə daha bir neçə xətlər seriyası (Layman, Paşen, Brekket, Pfund, Xampfri seriyaları) kəşf olundu. Bu seriyaların dalğa ədədləri ümumi düsturla aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.6)$$

burada n_1 və n_2 – tam ədədlərdir: $n_2 > n_1$ olur.

Başqa elementlərin atom spektrində də xətlər seriyası aşkar edilmişdir. Lakin bir çox elementlərin spektrləri olduqca mürəkkəbdir. Məsələn, dəmir atomunun spektrində beş mindən artıq xətt olur.

İsveç alimi İohannes Ridberq 1890-cı ildə mürəkkəb quruluşa malik olan elementlərin spektrində çoxlu sayda seriyaların təsnifatını vermişdir. O, qələvi metalların spektrində kəskin, əsas, diffuz, fundamental seriyaları müəyyən etmişdir. Bu seriyalar onların ingiliscə adlarının baş hərfləri ilə işarə olunur: s-sharp (kəskin), p-prinsipal (əsas), d-diffuse (diffuz), f – fundamental (fundamental).

XX əsrin əvvəllərinə qədər alimlər atom spektrləri haqqında toplanmış təcrübi faktlara əsaslanaraq onları təsnif etməyə çalışmışlar. Atom spektrlərinin əmələ gəlməsinin mexanizmini yalnız Plankın kvant nəzəriyyəsi və hidrogen atomu haqqında Bor nəzəriyyəsi əsasında izah etmək mümkün olmuşdur.

✓ 1.4. ATOM MODELLƏRİ

Atomun müsbət və mənfi yüklü hissəciklərdən ibarət mürəkkəb bir sistem olması təcrübədə təsdiq olunduqdan sonra

alimlərin diqqəti müxtəlif element atomlarında bu və ya digər hissəciyin sayını və yerləşməsini müəyyənləşdirməyə yönəlmişdir. İngilis alimləri Uilyam Tomson (Kelvin) (1902) və Cozef Con Tomson (1903), Fransa alimi Jan Batist Perren (1904), yapon alimi Xantaro Naqaoka (1904) və bir çox başqa alimlərin təklif etdikləri modellər atomun quruluşunun öyrənilməsində müəyyən rol oynasalar da təcrübi faktlar onları təsdiq etməmişdir.

✓ 1.4.1. REZERFORD MODELİ

Atomun quruluşu haqqında müasir təsəvvürlərin başlanğıcını ingilis alimi Ernest Rezerford qoymuşdur. O, 1906-cı ildə atomun daxili quruluşunu öyrənmək məqsədi ilə alfa şüalarının nazik metal lövhənin səthində yayılmasını müşahidə etməyə imkan verən təcrübələr aparmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, alfa hissəciklərin əksəriyyəti çox cüzi meyl etməklə (təqribən 1°) metal lövhədən keçir. Lakin alfa hissəciklərin ümumi sayının çox kiçik bir hissəsi (10 000-dən biri) istiqamətini dəyişir və bir çox hallarda $120-150^{\circ}$ olur. Rezerford belə nəticəyə gəlmişdir ki, alfa hissəciklərin müşahidə olunan səpələnməsi yalnız atomun mərkəzində güclü elektrik sahəsinə malik kiçik ölçülü müsbət yük toplusunun mövcud olduğu halda mümkündür. O, müsbət yük toplusunun cəmləndiyi mərkəzi hissəni atomun nüvəsi adlandırmışdır.

Rezerford təcrübələrdən alınan nəticələri təhlil edərək 1911-ci ildə atomun quruluşunun nüvə modelini vermişdir. Bu modelə görə atomun mərkəzində ölçüsü çox kiçik olan müsbət yüklü nüvə yerləşir. Atomun kütləsinin əsas hissəsi nüvədə toplanmışdır. Elektronlar nüvə ətrafında dairəvi orbitlər üzrə hərəkət edir. Elektronların sayı nüvənin müsbət yükünə bərabərdir. Nüvə və elektronlar arasında elektrostatik cəzibmə qüvvəsi elektronların fırlanmasının mərkəzdənqaçma qüvvəsi ilə tarazlaşır. Atomun bu modelində elektronlar günəş sistemi planetlərini xatırlatdığına görə onu planetar model adlandırmışlar.

Rezerford kimyəvi elementlərin xassələrinin dövriliyini izah etmək üçün aşağıdakı müddəaları vermişdir:

- *nüvənin yükü və ya elektronların sayı atomun kimyəvi xassəsini müəyyən edir;*
- *atomun kütləsi və onun radioaktivliyi yalnız nüvə ilə müəyyən olunur, kimyəvi xassədən (elektronların sayı) asılı deyildir.*

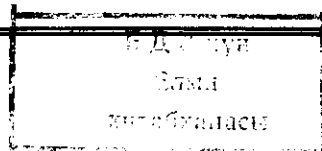
Rezerford nüvənin yükünü hesablamaq üçün müəyyən bucaq altında meyl edən alfa hissəciklərin sayından istifadə etməyi təklif etmişdir. O, nüvənin itələmə qüvvəsinin təsirindən meyl edən alfa hissəciklərin sayını hesablamaq üçün aşağıdakı tənliyi vermişdir:

$$N=N_0ns \left(\frac{ze^2}{mu^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\nu}{2}} \quad (1.7.)$$

Burada N – qalınlığı s olan maddədən keçdikdən sonra ν bucağı altında səpələnən alfa hissəciklərin sayı; n – maddənin sıxlığı; e – elektronun yükü; m və u alfa hissəciklərin kütləsi və sürətidir.

Rezerfordun verdiyi tənliyi onun tələbələri Ernest Marseden və Hans Heyqer təcrübədə təsdiq etmişlər. Onlar həm də müəyyən etmişlər ki, elementin nisbi atom kütləsinin ədədi qiymətinin yarısı onun nüvəsinin yükünə uyğun gəlir.

Ernest Rezerfordun təcrübəyə əsaslanan ilk atom modeli atomun nüvəsi haqqında elmdə düzgün təsəvvür yaradı. Lakin Rezerfordun planetar modelini klassik elektrodinamikanın qanunlarına əsasən izah etmək mümkün olmadı. Klassik təsəvvürlərə görə elektron nüvə ətrafında hərəkət edərkən hökmən enerji itirməklə elektromaqnit dalğaları şüalandırmalıdır. Elektron fasiləsiz olaraq enerji itirməklə nüvənin üzərinə düşməli və atomun mövcudluğu sona çatmalıdır. Əsl həqiqətdə isə atom davamlı sistemdir, onun enerji şüalandırması yalnız kənardan enerji aldıqda baş verir.



1.4.2. MOZLİ QANUNU

İngilis alimi Henrix Mozli 1913-cü ildə Rezerfordun laboratoriyasında rentgen şüalarının dalğa uzunluqlarını öyrənmək məqsədi ilə təcrübələr aparmışdır. O, rentgen şüalarının nisbətən az sayda xətlərdən təşkil olunan K-seriyasını öyrənməklə məşğul olmuşdur. K-seriyası atomun nüvəsinə yaxın yerləşən və onunla möhkəm əlaqədə olan elektronların atomdan uzaqlaşması nəticəsində əmələ gəlir. Mozli bu seriyanı təşkil edən xətlərdən ən parlağını K_{α} adlandırmışdır. O, müəyyən etmişdir ki, elementlərin ardıcıl sırasının xarakterik rentgen şüalanmasının dalğa uzunluqlarının qanunauyğun dəyişməsi atom nüvələrinin yükü haqqında təsəvvürləri birbaşa təsdiq edir. K_{α} - xəttinin nüvənin yükü ilə əlaqəsi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$v=R(z-b)^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \quad (1.8.)$$

burada z – nüvənin yükü, v – tezlik, R – Ridberq sabiti, b – ekranlaşma sabitidir.

Mozli kalsiumdan misə qədər olan elementlərin K – seriyasının tezliklərinin qanunauyğun dəyişməsini təcrübədə təsdiq etmişdir.

Elementlərin rentgen şüalarının dalğa ədədləri və sıra nömrələri arasında münasibəti *Mozli qanunu* adlanır: *elementin xarakterik rentgen spektrinin K_{α} - xəttinin dalğa ədədinin kvadrat kökü onun sıra nömrəsinin xətti funksiyasıdır.* Mozli qanunu aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\sqrt{\bar{\nu}} = a(z-b) \quad (1.9)$$

burada $\bar{\nu}$ - dalğa ədədi, a - mütənasiblik əmsalı, b - sabit kəmiyyətdir.

Mozli 1914-cü ildə başqa elementlərin, həmçinin nadir torpaq elementlərinin də K- və L- seriyalarının xarakterik xətlərinin tezliklərini öyrənmişdir. O, belə nəticəyə gəlmişdir ki, nüvənin yükü elementin sıra nömrəsinə bərabərdir.

Henrix Mozlinin işləri sonralar İsveç alimi Karl Siqban tərəfindən davam etdirilmişdir. Karl Siqban yeni üsullar tətbiq etməklə kimyəvi elementlərin xarakterik rentgen spektrlərini öyrənmişdir. Onun tədqiqatları atomların elektron quruluşuna dair ətraflı məlumatlar almağa imkan vermişdir. Karl Siqban kimyəvi elementlərin elektron örtüyündə elektronların sayını və yüngül elementlərdən ağır elementlərə keçdikcə atomların elektron örtüklərinin tamamlanma qaydasını müəyyən etməyə nail olmuşdur.

1.4.3. BOR MODELİ ✓

Danimarka alimi Nils Bor 1913-cü ildə ilk dəfə olaraq kvant nəzəriyyəsini tətbiq etməklə hidrogen atomunun spektrini elektron təsəvvürləri əsasında izah etdi və bununla da atomun quruluşu haqqında təlimin ardıcıl və sürətlə inkişafının əsasını qoydu. O, Rezerfordun nüvə modelinə, Plankın kvant nəzəriyyəsi və Eynşteynin işıq kvantına dair təliminə əsaslanaraq hidrogen atomunun quruluşu haqqında nəzəriyyə verdi. Bu nəzəriyyə Borun təklif etdiyi postulatlarla əsaslanır.

Birinci postulat. Elektron nüvə ətrafında yalnız müəyyən stasionar orbitlər üzrə hərəkət edir. Bu orbitlərin hər birində elektron müəyyən enerjiyə malik olur.

Bor atomun bu vəziyyətini onun davamlı halı adlandırmışdır. Belə halda atomda enerji udulması və ya şüalanması baş vermir. O, hidrogen atomunda ən az enerjiyə malik olan stasionar orbitin atomun normal halına, yüksək enerji ilə xarakterizə olunan digər stasionar orbitlərin isə həyəcanlanmış halına uyğun olduğunu göstərmişdir. Birinci postulatın riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot n \quad (1.10)$$

burada mvr – hərəkət miqdarı momenti (m -kütlə, v -sürət, r -çevrənin radiusudur); $n=1,2,3,4,\dots$ (istənilən müsbət tam

ədəddir); h – Plank sabiti; 2π - çevrənin uzunluğudur. Bor n -i baş kvant ədədi adlandırmışdır. n – stasionar orbitin nömrəsini və həmçinin orbitdə elektronun enerjisini xarakterizə edir.

Bor kvant nəzəriyyəsinə əsaslanaraq müəyyən etmişdir ki, elektronun çevrə boyunca hərəkət miqdarı momenti fasiləsiz deyil, sıçrayışla dəyişir. Tənlikdən görüldüyü kimi $n=1$ olduqda elektron orbitinin radiusu və elektronun enerjisi ən kiçik qiyməti alır. Hidrogen atomunda $n=1$ normal hal, $n=2,3,4,\dots$ həyəcanlanmış hal hesab olunur. Bor hidrogen atomunun nüvə-elektron sistemində mərkəzdənqaçma və mərkəzəqaçma qüvvələrini nəzərə alaraq stasionar orbitlərin radiusu və elektronun sürətini hesablamışdır. Elektronun dairəvi orbit üzrə hərəkəti o zaman davamlı olar ki,

mərkəzdənqaçma qüvvəsi $K = \frac{mv^2}{r}$ mərkəzəqaçma qüvvəsinə

$F = \frac{e_1 e_2}{r^2}$ bərabər olsun:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (I.11.)$$

Mərkəzəqaçma qüvvəsi elektronun nüvəyə cəzb olunmasını müəyyən edir.

(I.10) və (I.11) tənliklər sistemini həll etməklə dairəvi orbitin radiusu və elektronun sürəti hesablanır. (I.10) tənliyində v -nin qiymətini

$$v = \frac{hn}{2\pi mr}$$

(I.11) tənliyində yazıb

alınan ifadəni həll etsək, orbitin radiusu alınar:

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot n^2 \quad (I.12)$$

Əgər bu tənlikdə məlum olan sabit kəmiyyətlərin (h , π , m , e) ədədi qiymətlərini yazsaq, onda $n=1,2,3,\dots$ qiymətlərinə uyğun gələn orbitlər üçün aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$r_n = \frac{(6,625 \cdot 10^{-27})^2}{4(3,14)^2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-28} \cdot (4,803 \cdot 10^{-10})^2} \cdot n^2 =$$

$$= 0,529 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 \text{ sm} = 0,529 \cdot n^2 \text{ \AA} \quad (I.13)$$

(I.13) tənliyindən görünür ki, nüvəyə yaxın olan birinci Bor orbitinin ($n=1$) radiusu $r_1=0,529 \cdot 1^2=0,529 \text{ \AA}$, ikinci orbitin ($n=2$) radiusu $r_2=0,529 \cdot 2^2=2,116 \text{ \AA}$, üçüncü orbitin ($n=3$) radiusu $r_3=0,529 \cdot 3^2=4,761 \text{ \AA}$ və s. bərabər olur. Buradan belə nəticə çıxır ki, hidrogen atomunun elektron orbitlərinin radiuslarının nisbəti sadə tam ədədlərin kvadratlarının nisbəti kimidir:

$$r_1: r_2: r_3: \dots: r_n = 1^2: 2^2: 3^2: \dots: n^2$$

Bor tənliyini ödəyən orbitlər energetik səviyyələr və ya kvant səviyyələri adlanır.

İstənilən energetik səviyyədə elektronun sürətini hesablamaq üçün (I.10) və (I.11) tənliklər sistemi v -yə görə həll edilir. (I.10) tənliyindən r -in qiymətini

$$r = \frac{hn}{2\pi mv}$$

(I.11) tənliyində yazıb ixtisar apardıqda elektronun sürətini xarakterizə edən tənlik alınır:

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n} \quad (I.14)$$

Məlum olan sabit kəmiyyətləri tənlikdə yazsaq $n=1,2,3,4\dots$ kvant səviyyələrində elektronun hərəkət sürətini alarıq:

$$v_n = 2,187 \cdot 10^8 \cdot \frac{1}{n} \text{ sm/san} = 2,187 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{n} \text{ m/san}$$

Buradan görünür ki, elektronun hərəkət sürəti kvant ədədinin qiymətinə tərs mütənəsibdir:

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}$$

$n=1$ olduqda elektronun hərəkət sürəti təqribən 2200 km/san olur. Baş kvant ədədinin qiyməti artdıqca elektronun sürəti azalır.

Bor hidrogen atomunda stasionar orbitlərin radiusu və elektronun hərəkət sürətini bilməklə orbitlərdə elektronun enerjisini hesablamışdır. Yaxın və uzaq energetik səviyələrdə elektronun tam enerjisi onun kinetik və potensial enerjilərinin cəmi ilə müəyyən olunur:

$$E = E_p + E_k \quad (1.15)$$

Elektronun kinetik və potensial enerjisi aşağıdakı tənliklərlə hesablanır:

$$E_p = -\frac{e^2}{r} \quad (1.16)$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.17)$$

(1.12) və (1.14) tənliklərindən r və v -nin qiymətlərini (1.16) və (1.17) tənliklərində yazmaqla elektronun kinetik və potensial enerjisi tapılır:

$$E_p = -\frac{4\pi^2me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.18)$$

$$E_k = \frac{2\pi^2me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.19)$$

Bu qiymətləri (1.15) tənliyində yazdıqda elektronun tam enerjisi alınır:

$$E = -\frac{2\pi^2me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.20)$$

Bu tənlikdə yeganə dəyişən kəmiyyət baş kvant ədədidir. $n=1,2,3,\dots$ qiymətləri aldığına görə elektronun enerjisi yalnız

müəyyən qiymətlər ala bilər, yeni Bor nəzəriyyəsinə uyğun olaraq paylarla dəyişir – kvantlanır. Tənlikdə sabit kəmiyyətlərin ədədi qiymətlərini yazdıqda elektronun enerjisinin mümkün qiymətləri alınır. Enerjinin minimum miqdarı E_1 baş kvant ədədinin $n=1$ qiymətinə və elektronun radiusu $r_1=0,529 \text{ \AA}$ olan “yol verilən” birinci orbit üzrə hərəkətinə uyğun gəlir:

$$E_1 = - \frac{2(3,14)^2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-28} \cdot (4,803 \cdot 10^{-10})^4}{(6,625 \cdot 10^{-27})^2} = -2,18 \cdot 10^{-11} \text{ erq}$$

1 erq = $6,24 \cdot 10^{11}$ eV olduğunu nəzərə alsaq, onda $E_1 = -2,18 \cdot 10^{-11} \cdot 6,24 \cdot 10^{11} = -13,6$ eV olar.

(1.20) tənliyindən görüldüyü kimi elektronun enerjisinin mümkün qiymətlərini almaq üçün E_1 -i $\frac{1}{n^2}$ ifadəsinə vurmaq lazımdır. Buna uyğun olaraq elektronun enerjisi ikinci Bor orbitində ($r_2=2,116 \text{ \AA}$) $E_2 = -13,6 \cdot \frac{1}{2^2} = -3,4$ eV, üçüncü orbitdə

($r_3=4,761 \text{ \AA}$) $E_3 = -13,6 \cdot \frac{1}{3^2} = -1,5$ eV və s. qiymətləri alır (şəkil 1).

Elektronun enerjisi baş kvant ədədinin kvadratına tərs mütənəsbdir. “Mənfi” işarəsi göstərir ki, elektronu yerləşdiyi orbitdən qoparmaq üçün enerji sərf olunur.

Birinci Bor orbitində elektronun nüvə ilə rabitəsi maksimum olur. Birinci orbitdə elektronun həyəcanlanma enerjisini sıfıra bərabər götürmək olar. İkinci orbitdə elektronun rabitə enerjisi birinci orbitə nisbətən 4 dəfə, üçüncü orbitdə 9 dəfə azdır və s. Sonuncu orbitdə ($n=\infty$) isə onun qiyməti sıfıra bərabərdir. Hidrogen atomunda elektronu sonuncu orbitə keçirmək üçün maksimum enerji sərf etmək lazımdır. Bu zaman elektron nüvənin cəzətmə sferasından çıxır, nüvə ilə rabitə enerjisi sıfıra bərabər olur və atom müsbət yüklü iona çevrilir. Hidrogen atomunun ionlaşma enerjisi 13,6 eV-a bərabərdir. Bu enerji elektronun birinci orbitdə rabitə enerjisini xarakterizə edir. Elektronun nüvə ilə rabitə enerjisi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$E_{r,e} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.21)$$

İkinci postulat. Elektron bir orbitdən başqa orbitə keçdikdə kvant enerji udur və ya şüalandırır.

Elektron yaxın orbitdən uzaq orbitə keçdikdə enerji udulur, əksinə hal baş verdikdə isə enerji ayrılır. Elektron birinci energetik səviyyədən ikinci energetik səviyyəyə keçdikdə onun enerjisi normal halına nisbətən udulan enerji kvantı qədər artır:

$$E_2 = E_1 + hv \quad (1.22)$$

Atomun həyəcanlanmış halı davamsız olduğuna görə saniyənin milyonda bir hissəsi ilə ölçülən zaman fasiləsindən sonra elektron enerji ayıraraq normal vəziyyətə qaydır:

$$E_1 = E_2 - hv \quad (1.23)$$

Nüvədən daha uzaq məsafədə yerləşən səviyyənin enerjisini E_u , nüvəyə yaxın yerləşən səviyyənin enerjisini isə E_y ilə göstərsək, onda Borun ikinci postulatı aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$hv = E_u - E_y \quad \text{və ya} \quad v = \frac{E_u - E_y}{h} \quad (1.24)$$

Borun ikinci postulatı atom spektrlərinin əmələ gəlməsinin mexanizmini izah etməyə imkan vermişdir. Hidrogen atomunda elektron keçidlərinin cəmi onun spektrinə uyğun gəlir. Elektron nüvədən uzaq məsafədə yerləşən enerji səviyyələrindən nüvəyə yaxın olan eyni enerji səviyyəsinə keçdikdə spektr seriyaları əmələ gəlir (şəkil 1.). Spektr seriyaları atomun enerji halının dəyişməsi ilə əlaqədardır. Atomun enerji halı baş kvant ədədinin qiymətinin dəyişməsi ilə müəyyən olunur. (1.20) tənliyindən $E_2(E_u)$ və $E_1(E_y)$ qiymətlərini

$$E_2 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2}, \quad E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2}$$

(1.23) tənliyində yazsaq, müxtəlif elektron keçidlərində udulan və ya ayrılan enerjini xarakterizə edən tənlik alınır:

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.25)$$

Əgər $\nu = \frac{c}{\lambda}$ olduğunu nəzərə alsaq tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Buradan hidrogen atomunun spektr xətlərinin dalğa ədədlərini ifadə edən tənlik alınır:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.26)$$

Buna oxşar tənlik hələ Bora qədər təcrübədə alınan məlumatlara əsasən Balmer tərəfindən də verilmişdir (1.5). Bor nəzəriyyəsinin təsdiq olunması üçün tənlikdə $\frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}$ sabit vuruğu Ridberq sabitinə bərabər olmalıdır. Tənlikdə sabit kəmiyyətin qiymətlərindən istifadə etdikdə $R=109681 \text{ cm}^{-1}$ alınır:

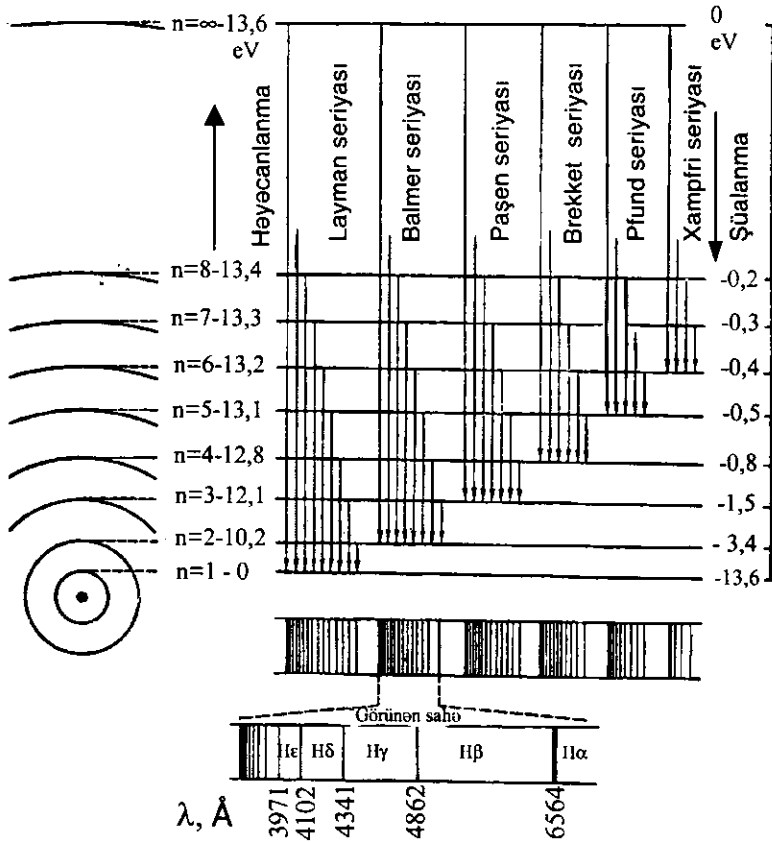
$$\bar{\nu} = \frac{2(3,14)^2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-28} \cdot (4,803 \cdot 10^{-10})^4}{2,997 \cdot 10^{10} \cdot (6,625 \cdot 10^{-27})^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right);$$

$$\bar{\nu} = 109681 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.27)$$

Bu qiymətin təcrübədə alınan nəticəyə $R=109677 \text{ sm}^{-1}$ uyğun olması Bor nəzəriyyəsinin əsas müddəalarının doğru olduğunu təsdiq edir. Beləliklə, (1.26) və (1.5) tənliklərinin müqayisəsi göstərir ki, Borun ikinci postulatında ilk dəfə olaraq Balmer tənliyinin nəzəri izahı verilmişdir. Belə ki, n_1 və n_2 dəyişənlərinin mahiyyəti açılmışdır. Məlum olmuşdur ki, n_1 və n_2 həyəcanlanmış atomda elektronun özbaşına keçidi zamanı

yaxın və uzaq orbitləri xarakterizə edən kvant ədədləridir. Buradan spektr seriyalarının həyəcanlanmış atomda elektron keçidləri nəticəsində yaranması aydın olur.

Hidrogen atomunda elektron $n=2,3,4,\dots$ enerji səviyyələrindən normal hala ($n=1$) keçdikdə Layman seriyası, $n=3,4,5,\dots$ səviyyələrindən $n=2$ səviyyəsinə keçdikdə Balmer seriyası və s. əmələ gəlir (şəkil 1.). Layman seriyası spektrin ultrabənövşəyi sahəsində, Balmer seriyası görünən sahəsində, Paşen, Brekket, Pfund, Xampfri seriyaları infraqırmızı sahəsində yerləşirlər.



Şəkil 1. Hidrogen atomunun spektrinin əmələ gəlməsinin sxemi.

Atomların enerji udması nəticəsində müşahidə olunan xətlərin cəmi udma spektrlərini əmələ gətirir. Elektron keçidləri zamanı atomların işıq enerjisi şüalandırması nəticəsində yaranan xətlərin cəmi emission spektr adlanır ("emission" ingilis sözüdür, mənası buraxmaq deməkdir).

Bor nəzəriyyəsini çoxelektronlu sistemlərə tətbiq etmək mümkün olmamışdır. Birelektronlu sistem olan hidrogen atomundan fərqli olaraq müsbət yüklü nüvə ilə elektronlar arasındakı kulon cəzibmə qüvvələri ilə yanaşı elektronlar arasında elektrostatik itələmə qüvvələrinin meydana çıxması çoxelektronlu sistemlərdə hesablamalar aparmağı çətinləşdirir. Əgər helium atomundan bir, litium atomundan iki, berillium atomundan üç, bor atomundan dörd və s. elektron qoparsaq, elektron təbəqəsində hidrogen atomunda olduğu kimi bir elektronu olan müsbət yüklü He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} və s. ionlar alarıq. Belə sistemlər hidrogenəoxşar ionlar adlanır.

Bor nəzəriyyəsini hidrogenəoxşar ionlara tətbiq edərkən hesablama düsturlarına nüvənin yükü də daxil edilir. Belə halda radiusu, rabitə enerjisini və dalğa ədədini təyin etmək üçün tətbiq olunan düsturlar (I.13, I.21, I.27) aşağıdakı kimi yazılır:

$$r_n = 0,529 \cdot \frac{n^2}{Z} \text{ \AA} \quad (I.28)$$

$$E_{r,e} = -\frac{13,6}{n^2} \cdot Z^2 \text{ eV} \quad (I.29)$$

$$\bar{\nu} = 109681 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \text{ sm}^{-1} \quad (I.30)$$

Bor nəzəriyyəsinin sadəliyi və əyaniliyi bir çox alimlərdə belə təsəvvür yaratmışdır ki, bu nəzəriyyəni inkişaf etdirməklə atomun quruluşu ilə əlaqəli olan bütün məsələləri həll etmək olar. Lakin 20-ci illərdə (XX əsr) toplanmış təcrübi faktlar Bor nəzəriyyəsinin məhdudluğunu aşkara çıxartdı. Məlum oldu ki, Bor nəzəriyyəsi mürəkkəb atomların spektr tərkibini, atomlar arasında kimyəvi rabitəni, hidrogen atomunun maq-

nit sahəsinə münasibətini və atomla bağlı olan bir çox hadisələri izah etməyə yaramır. Bor nəzəriyyəsinin məhdudluğu onun elektron haqqında düzgün olmayan təsəvvürlərə əsaslanmasından irəli gəlirdi.

1.4.4. ZOMMERFELD MODELİ

Hidrogen atomu haqqında Bor nəzəriyyəsi alman alimi Arnold Zommerfeld tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Atom spektrinin daha dəqiq öyrənilməsi göstərmişdir ki, bir sıra xətlər iki və ya daha çox nazik xətlərdən təşkil olunmuşlar. 1916-cı ildə Zommerfeld spektrlərin quruluşunu izah etmək üçün Bor nəzəriyyəsinə düzəliş və əlavələr etmişdir. O, göstərmişdir ki, elektron orbitləri yalnız dairəvi formada deyil, ellips formasında da ola bilərlər. Buradan belə nəticə çıxırdı ki, birinci energetik səviyyə ($n=1$) müstəsna olmaqla qalanları enerjilərinə görə fərqlənən müxtəlif sayda yarımşəviyyələrdən təşkil olunmuşlar. Belə ki, $n=2$ olduqda iki yarımşəviyyə, $n=3$ olduqda üç yarımşəviyyə, $n=4$ olduqda dörd yarımşəviyyə və s. olur. Zommerfeld baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan yarımşəviyyələrin enerjilərinin müxtəlifliyini elektronun ellips orbitində nüvəyə yaxın olan sahəyə keçməsi ilə əlaqədar olduğunu göstərmişdir.

Zommerfeldə görə orbitin forması hərəkət miqdarının orbital momentinin qiyməti ilə təyin olunmalıdır. Buna görə də atomda elektronu xarakterizə etmək üçün artıq bir kvant ədədi kifayət etmir. Bununla əlaqədar olaraq Zommerfeld əlavə kvant ədədini irəli sürdü və onu k hərfi ilə (hazırda l) işarə etdi. Əlavə kvant ədədi tam ədədlərin ardıcıl qiymətlərini ala bilər, lakin baş kvant ədədindən böyük ola bilməz. Beləliklə də Zommerfeld atomun stasionar hallarının iki kvant ədədindən asılı olan enerjisini təyin etmək üçün aşağıdakı tənliyi almışdır:

$$E_{n,k} = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \left[1 + \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \left(-\frac{3}{4n^2} + \frac{1}{nk} \right) \right] \quad (1.31)$$

Bu nəticə atomun quruluşunun öyrənilməsi və onun dövri sistemlə əlaqələndirilməsində mühüm əhəmiyyətə malik olmuşdur.

1.5. ELEKTRONUN HİSSƏCİK VƏ DALĞA XASSƏSİ

1924-cü ildə Fransa alimi Lui de Broyl kvant nəzəriyyəsini inkişaf etdirmək istiqamətində apardığı tədqiqatlara əsaslanaraq belə nəticəyə gəlmişdir ki, ikili xassə (hissəcik-dalğa) yalnız fotonlara deyil, mikrohissəciklərin hamısına (elektron, proton, neytron və s.) aiddir. O, göstərmişdir ki, hər hansı hissəciyin hərəkətinə dalğa prosesi kimi baxmaq olar. Lui de Broyl mikroobyektin hissəcik və dalğa xassələri arasındakı asılılığı ifadə edən tənlik vermişdir:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{və ya} \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (1.32)$$

burada m – kütlə, v – hissəciyin sürəti, p – impulsdur.

1927-ci ildə de Broylun nəzəri işlərini Amerika alimləri Klinton Devisson, Lester Cermer və ingilis alimi C.C.Tomsonun oğlu Cozef Padjet Tomson təcrübədə təsdiq etmişlər. Onlar elektronların difraksiyasını kəşf etməklə de Broyl tənliyinin doğru olduğunu göstərmişlər. Sonralar bir çox hissəciklərin də (helium atomu, hidrogen molekulu, neytron və s.) difraksiyası öyrənilmiş və onların ikili xassəyə malik olmaları sübut olunmuşdur. Lui de Broylun işləri maddələrin yeni xassələrinin aşkara çıxarılmasında mühüm rol oynamışdır. Hazırda elektronlar və neytronların difraksiyasına əsaslanan elektronografiya və neytronografiya üsulları maddələrin quruluşunun öyrənilməsində geniş tətbiq olunur.

De Broyl tənliyi kütləsi və sürəti məlum olan hər hansı hissəciyin dalğa uzunluğunu hesablamağa imkan verir. Məsələn, 2200 km/san və ya $2,2 \cdot 10^8$ sm/san sürəti ilə hərəkət edən $9,11 \cdot 10^{-28}$ q kütləyə malik olan elektronun dalğa uzunluğu aşağıdakı kimi hesablanır:

$1C=1\text{kq}\cdot\text{m}^2\cdot\text{san}^{-2}$ olduğundan
 $h=6,63\cdot 10^{-34}\text{C}\cdot\text{san}=6,63\cdot 10^{-34}\text{kq}\cdot\text{m}^2\cdot\text{san}^{-2}\cdot\text{san}$ olar. Elektronun sürətini $\text{m}\cdot\text{san}^{-1}$, kütləsini kq -la ifadə edək və tənlikdə yazaq

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{kq}\cdot\text{m}^2\cdot\text{san}^{-2}\cdot\text{san}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{kq}\cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{m}\cdot\text{san}^{-1}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{m} = 3,3 \text{Å}$$

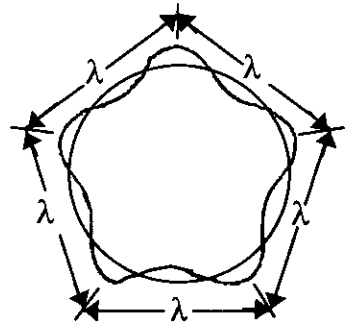
Buradan alınan $3,3 \text{Å}$ hidrogen atomunun birinci orbitində elektronun dalğa uzunluğudur. Elektronun dalğa uzunluğu radiusu $0,53 \text{Å}$ olan birinci orbitin çevrəsinin uzunluğuna uyğun gəlir:

$$l=2\pi r=2\cdot 3,14\cdot 0,53 \text{Å} = 3,3 \text{Å}$$

De Broyl nəzəriyyəsinin hidrogen atomuna tətbiqi Borun birinci postulatının yeni izahına və maraqlı nəticələrə gətirib çıxartdı. Hissəcik-dalğa anlayışı atomda elektronun vəziyyətini dalğa funksiyası ilə xarakterizə etməyə imkan verdi.

Hissəciyin hərəkətini təsvir etmək üçün amplitudası və intensivliyi hər zaman anında fəzanın yalnız məhdud sahəsində sıfırdan fərqlənən müxtəlif tezlikli dalğalar dəstindən istifadə olunur.

2-ci şəkildə nüvə ətrafında dalğa prosesinin təsəvvür olunan sxemi verilir. Elektron hidrogen atomunda dairəvi orbit üzrə hərəkət edərkən durğun dalğa əmələ gətirməsi üçün çevrənin uzunluğunda ($2\pi r$) dalğaların tam sayı düzülməlidir. Hər bir nöqtədə dalğanın amplitudasının kvadratı nöqtəni əhatə edən fəzanın vahid həcmində elektronun olma ehtimalının ölçüsüdür. Dalğanın nöqtələri arasında olan məsafə de Broyl dalğasının uzunluğuna λ bərabərdir. Dalğaların uzunluğunun tam ədədə vurulması dairəvi orbitin çevrəsinin uzunluğunu verir:



Şəkil 2. Elektronun dalğa xassəsinin de Broyla görə təsəvvür olunan sxemi

$$n\lambda = 2\pi r \quad (1.33)$$

Bu ifadəni de Broyl tənliyi ilə (1.32) əlaqələndirdikdə Bor tənliyi (1.10) alınır:

$$mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot n \quad (1.34)$$

Burada $n=1,2,3,4$ və s. Kvant mexanikasına görə hərəkət edən elektronun enerjisi yalnız kvantlarla dəyişə bilər. Buna müvafiq olaraq enerjinin asılı olduğu kəmiyyətlər və həmçinin hərəkət miqdarı momenti sıçrayışlarla dəyişməlidir.

Kvant mexanikasında hərəkət miqdarı momenti mvr $h/2\pi$ vasitəsi ilə ifadə olunur (bu ifadə \hbar -la işarə edilir). Bu onu göstərir ki, hərəkət miqdarı momenti qiyməti $h/2\pi$ -yə bərabər olan sıçrayışla dəyişir.

De Broyl nəzəriyyəsi hərəkət miqdarı momentinin kvantlanması haqqında Borun postulatını əsaslandırdı. Bununla belə elektronun hissəcik və dalğa xassəsinin təsdiq edilməsi onun müəyyən olunmuş trayektoriya üzrə hərəkəti anlayışını aradan götürdü.

Beləliklə, de Broylun işləri mikrohissəciklər və onların əmələ gətirdikləri sistemlərin hissəcik-dalğa xassəsi əsasında öyrənilməsinin başlanğıcını qoydu.

1.6. QEYRİ-MÜƏYYƏNLİK PRİNSİPI

Alman alirni Verner Heyzenberq 1925-ci ildən başlayaraq atomda elektronun vəziyyətini xarakterizə etmək sahəsində ardıcıl tədqiqatlar aparmışdır. O, riyaziyyatda matrisin xassələri ilə atomda elektronun hərəkətinin xüsusiyyətləri arasında uyğunluğun olduğunu müəyyən etmiş və beləliklə də matris mexanikasının əsasını qoymuşdur. Yeni mexanikada elektronun hər bir xassəsi (koordinatı, impulsu və enerjisi) müvafiq matrislərlə X_{nh} , P_{nh} , E_{nh} ifadə olunur və hərəkəti xarakterizə edən tənlik yazılır.

Heyzenberq belə nəticəyə gəlmişdir ki, atomda elektronun hərəkətinə kürəciyin trayektoriya üzrə hərəkəti kimi baxmaq olmaz. Hərəkət elektronun nüvənin ətrafında kürəcik kimi hər hansı trayektoriya üzrə yerdəyişməsi olmayıb sistemin (atom) halının zaman ərzində X_{nh} və P_{nh} matrisləri ilə təsvir olunan dəyişməsidir. Elektron dalğa xassəsinə malik olduğu üçün fəzada lokallaşmamışdır. Atomda fərziyyəyə əsaslanan trayektoriya $X(t)$ yoxdur. Fasiləsiz əyri $X(t)$ əvəzinə diskret ədədlər dəsti X_{nk} var. Onların qiymətləri elektronun başlanğıc (k) və son (n) vəziyyətlərindən asılıdır.

V. Heyzenberq apardığı hesablamalara əsaslanaraq 1927-ci ildə qeyri-müəyyənlik prinsipini irəli sürdü. Bu prinsipə görə mikrohissəciyin koordinatını (x) və impulsunu p (və ya sürətini) yalnız müəyyən dəqiqliyə qədər $x \pm \Delta x$ və $p \pm \Delta p$ (və ya $v \pm \Delta v$) təyin etmək olar. Qeyri-müəyyənlik prinsipinin riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.35)$$

$\Delta p = m\Delta v$ olduğundan Δp -nin qiymətini yerinə yazdıqda

$$\Delta x \cdot m\Delta v \geq \frac{h}{2\pi} \text{ alınır.}$$

Burada Δx – elektronun koordinatının, Δp – elektronun impulsunun, Δv – sürətinin qeyri-müəyyənliyidir. Δx , Δp , Δv təcürübənin səhvinə deyil, x , p , v kəmiyyətlərinin orta qiymətlərdən kənar çıxımları, prinsipcə aradan qaldırılması mümkün olmayan qeyri-müəyyənlikləri göstərir. Tənlik bu qeyri-müəyyənliklərin münasibətini ifadə edir.

Qeyri-müəyyənlik münasibəti göstərir ki, hissəciyin koordinatı və impulsu eyni zamanda x və p -yə bərabər olan dəqiq qiymət ala bilməz. Koordinatın və impulsun qeyri-müəyyənliyi (Δx və Δp) eyni zamanda sıfır bərabər ola bilməz. Əgər eyni zamanda $\Delta x = 0$ və $\Delta p = 0$ olarsa, onda qeyri-müəyyənliklərin münasibəti mahiyyətini itirir. Kəmiyyətlərdən birinin sıfır bərabər olması mümkündür. Məsələn, $\Delta p = 0$ onu göstərir ki,

hissəcik impulsun (və ya sürətin) qəti müəyyən olunmuş qiymətinə malikdir. Lakin $\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} \approx \infty$ olur. Bu onu göstərir ki,

hissəciyin ox oxu üzərində yeri qeyri-müəyyəndir. Hissəcik ox oxu üzərində sıfırdan sonsuzluğa qədər istənilən yerdə aşkar oluna bilər.

Qeyri-müəyyənlik prinsipini atoma tətbiq etdikdə məlum olur ki, elektronun hərəkət etdiyi orbiti dəqiq təsəvvür etmək mümkün deyil. Hesablamalar yalnız elektronun nüvədən müəyyən məsafədə olması ehtimalını qəbul etməyə imkan verir.

Üçölçülü fəzada hərəkət edən hissəciyin koordinatlarının hər biri x , y , z müvafiq olaraq impulsla (və ya sürətlə) əlaqəlidir. Hissəciyin koordinatı nə qədər dəqiq təyin olunarsa (Δx kiçik olan hal) onun sürəti daha kiçik dəqiqliklə təyin olunur (Δv Δp böyük olan hal) və əksinə.

Qeyri-müəyyənlik prinsipinə görə mikroobyektlərə dair bizim ala biləcəyimiz məlumatlar müşahidə metodları tərəfindən məhdudlaşır. Elektronu fotonla təsir etməklə onun vəziyyətini (koordinatını) xarakterizə etmək olar. Lakin fotonla toqquşması nəticəsində elektronun vəziyyəti dəyişir və alınan nəticələr "düzgün" olmur. Qeyri-müəyyənlik prinsipi belə bir faktı təsdiq edir ki, elementar hissəciklər bir-biri ilə toqquşma nəticəsində kiçik sahə ilə nə qədər məhdudlaşarlarsa, müəyyən sürətə malik olan hissəciyin hərəkəti daha kiçik dəqiqliklə təyin olunur.

Təsəvvür edək ki, bir yeganə elektron mütləq vakuumlanmış qabda müəyyən sürətlə hərəkət edir. Elə bir işıq mənbəyi seçmək olar ki, tələb olunan enerjiyə (tezliyə və ya dalğa uzunluğuna) malik olan istənilən miqdarda foton ayıra bilsin. Elektronu müşahidə etmək üçün "ideal" mikroskopdan istifadə etmək olar. Elektron əvvəlcə Yer qravitasiya sahəsinin təsiri altında parabola şəklində olan trayektoriya üzrə hərəkət edəcəkdir. Lakin işıq şüası düşdükdə elektron fotonla toqquşaraq sıçrayacaq və nəticədə sürəti dəyişəcəkdir. Qısa zaman fasiləsində ardıcıl müşahidələr aparılırsa, elektronun

dolanbac hərəkətini görmək olar. Kiçik enerjiyə malik fotonlardan istifadə etməklə toqquşmaların sayını azaltmaq olar. Lakin belə halda işığın dalğa uzunluğunun artması nəticəsində mikroskopun difraksiya səhvi çoxalır və elektronun yerini təyin etmək qabiliyyəti azalır. Buradan aydın olur ki, aşağı tezlikli işıqdan istifadə etdikdə elektronun sürətini (əvvəl malik olduğu sürəti) dəqiq təyin etmək olar, lakin yerini olmaz. Qısa dalğa uzunluğuna malik olan işıq yüksək enerjili fotonlardan təşkil olunduğu üçün hər bir toqquşma elektronun sürətinə təsir edəcəkdir. Bu tip şüalanmadan istifadə etdikdə elektronun yerini təyin etmək olar, sürətini olmaz. Orta tezlikli işıqdan istifadə etdikdə elektronun sürəti az dəyişəcək və belə halda elektronun yerini daha dəqiq təyin etmək mümkün olacaqdır.

V. Heyzenberq göstərmişdir ki, atom miqyasında hissəciyin trayektoriyasına praktikada riyazi dəqiqlikdən yanaşmaq olmaz, bunun əvəzində qeyri-müəyyənlik zolağı mövcud olmalıdır ki, hissəcik mümkün olan vəziyyətlərin bütün sahələrində hərəkət edə bilsin.

Elektronun hərəkətini atom radiusu daxilində öyrənmək lazımdır. Atomun radiusu təqribən $r \approx 5 \cdot 10^{-11}$ m, orbitdə elektronun sürəti $v \approx 10^6$ m/san-dir. Orbitin radiusunun qeyri-müəyyənliyi Δr radiusun (r) 1%-ni təşkil etdiyi məlumdursa, yəni $\Delta r = 0,01 \cdot 5 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 5 \cdot 10^{-13}$ m olarsa, onda sürətin qeyri-müəyyənliyini aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$\Delta v = \frac{\hbar}{m \Delta r} = \frac{10^{-34}}{9 \cdot 10^{-31} \cdot 5 \cdot 10^{-13}} = 2,2 \cdot 10^8 \text{ m/san.}$$

Göründüyü kimi, Δv təqribən işıq sürətinə bərabərdir. Bu onu göstərir ki, elektronun sürətinin qeyri-müəyyənliyi Δv onun orbitdəki sürətindən 220 dəfə çoxdur. Göstərilən qayda ilə radiusun qeyri-müəyyənliyini hesablayaq. Tutaq ki, elektronun sürətinin qeyri-müəyyənliyi onun sürətinin 1%-ni təşkil edir, yəni $\Delta v = 0,01 \cdot 10^6 = 10^4$ m/san. Belə halda elektronun radiusunun qeyri-müəyyənliyi

$$\Delta r = \frac{\hbar}{m\Delta v} = \frac{10^{-34}}{10^4 \cdot 9 \cdot 10^{-31}} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

olacaqdır. Bu qiymət orbitin radiusundan 220 dəfə çoxdur. Elektronun sürətinin (və ya impulsunun) və radiusunun qeyri-müəyyənliyinin böyük qiymət alması təsdiq edir ki, atomda elektronun müəyyən olunmuş trayektoriya üzrə hərəkət etməsinə dair fərziyyələr doğru deyildir.

Qeyri-müəyyənlik prinsipi dalğa xassəsinə malik olan hissəciyin ölçüsü atoma nisbətən böyük olan sahədə hərəkət edərkən onun koordinatı və impulsunun (və ya sürətinin) eyni zamanda dəqiq qiymət almasını praktiki olaraq məhdudlaşdırmır.

1.7. ŞREDİNGER TƏNLİYİ

Avstriya alimi Ervin Şredinger 1926-cı ildə elektronun stasionar halı (Bora görə) ilə dalğa xassəsi (de Broyla görə) arasında əlaqə yaratmağa nail olmuşdur. Şredingerin bu işi kvant mexanikasının inkişafında böyük elmi hünər sayılır və Qalileyin, Nyutonun və Maksvellin elmi xidmətləri ilə bir sırada durur. Şredinger klassik mexanikanın dalğa tənliyinə de Broyl tənliyini daxil etməklə atomda elektronun hərəkətini xarakterizə edən tənliyi almışdır:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (1.36)$$

burada ψ (psi) – elektronun dalğa funksiyası, x, y, z – koordinatlar, E – tam enerji, U – potensial enerji, m – elektronun kütləsi, h – Plank sabitidir.

Şredingerin dalğa tənliyi kvant mexanikasında mikrosistemlərin hal tənliyi olmaqla maddi aləmin qanunauyğunluqlarını obyektiv şəkildə əks etdirir. Bu tənlik mikrohissəciklərin və onlardan təşkil olunmuş mikrosistemlərin təcrübədə təsdiq edilmiş ikili xassəsinə (hissəcik və dalğa) əsaslanan təbiət qanunudur. Dalğa tənliyindən çıxarılan çoxlu sayda

nəticələr təcrübə ilə ziddiyyət yaratmır, əksinə bir-birini təsdiq edir.

Şredinger atomda elektronun hərəkətinin riyazi təsvirini vermək üçün elektron dalğalarını durğun dalğalarla müqayisə etmişdir. Tənliyin mahiyyətini aydınlaşdırmaq üçün atomun daxilində elektron dalğasının yayılmasını təsəvvür edək. Elektron nüvə ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirdə olduğuna görə nüvədən ayrılmaq imkanına malik deyildir. Elektron dalğaları nüvədən bütün tərəflərə yayılır və nüvəyə qayıdır. Atomda hər bir elektronun hərəkəti düzünə və onun əksinə olan dalğalar əmələ gətirir. Bu dalğaların toplanmasından durğun dalğalar yaranır.

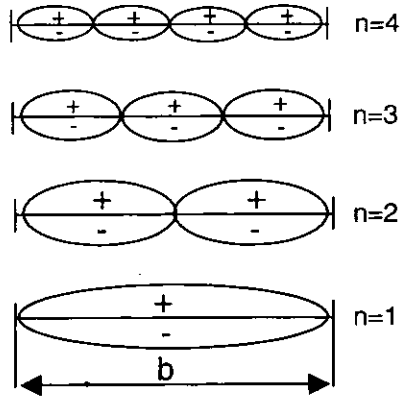
Atomda elektron dalğalarını simli musiqi alətində əmələ gələn durğun dalğalarla müqayisə etmək olar. Bu nə qədər kobud müqayisə olsa da atomda elektron dalğasının riyazi təsvirini almaq üçün əlverişlidir. Musiqi alətində kvant mexanikasının elementlərini və atomun stasionar hallarının mahiyyətini görmək mümkündür.

Durğun dalğalar üçün məcburi hərəkət xarakterikdir. Musiqi alətinin siminə toxunduqda əmələ gələn maksimum və minimumlar dalğanın amplitudalarıdır. Onlar növbələşməklə bir müstəvi üzərində əks istiqamətlərdə yerləşirlər. Maksimum və minimumlar arasında yarı yolda amplitudanın sifra bərabər olduğu nöqtə qovşaq adlanır. Qovşaqlardan keçdikdə dalğanın istiqaməti və işarəsi dəyişir.

Musiqi alətində səsin yüksəkliyi və tembri simin rəqs tezliyindən asılıdır. Əlimizlə simi müxtəlif yerlərdən alətə sıxmaqla onun effektiv uzunluğunu dəyişsək səsin yüksəkliyi dəyişəcəkdir. Rəqslərin dalğa uzunluğunun dəyişməsi nəticəsində əmələ gələn durğun dalğalarda (şəkil 3) simin hissəcikləri rəqsin bütün trayektoriyası boyunca deyil, tarazlığın təsiri altında aşağıya və ya yuxarıya yerini dəyişir. Buna görə də hərəkətin trayektoriyası anlayışı aradan götürülür.

Musiqi alətində sim yalnız uclarının bağlandığı nöqtələrdə hərəkətsiz olur. Simin tərpənməsinə qoyulan bu məhdudiyət hüdudlanma (sərhəd qoymaq) şəraiti adlanır. Bu şərait simin

uclarında yerdəyişmənin həmişə sıfıra bərabər olmasını təmin edir. Hüdudlanma şəraitində yalnız müəyyən rəqslər yarana bilər ki, bu da rəqslərin kvantlandığını göstərir. Hüdudlanma şəraiti olduqda rəqs edən simin dalğa hərəkətinə tezliyi tam kvant ədədləri, qovşaqların yerləşməsi və fazaların münasibəti ilə xarakterizə olunan zolaqlı spektrlər uyğun gəlir.



Şəkil 3. Dürğun dalğalar

Beləliklə də, aydın olur ki, musiqi alətində simin dalğavari rəqsi atomda elektronun hərəkəti kimi kvantlanır. Dürğun dalğaların göstərilən bütün xüsusiyyətləri atomun kvant-mexaniki təsvirində iştirak edir.

Mexanikada dürğun dalğalar aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 y}{\lambda^2} = 0 \quad (1.37)$$

burada λ - dalğa uzunluğu, x – dalğanın yayılma istiqaməti (koordinatı), y – dalğa funksiyasıdır. $v=\lambda\nu$ ifadəsindən dalğa uzunluğunun qiymətini $\lambda=v/\nu$ tənlikdə yazdıqda

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} y = 0 \quad (1.38)$$

alınır. Burada ν – dalğanın yayılma sürəti, ν – tezliyi.

(1.38) tənliyi dalğanın hərəkətini yalnız bir istiqamətdə xarakterizə edir. Bu tənliyin sonsuz sayda həlli var.

E.Şredinger musiqi alətində dürğun dalğaların rəqslərinə üç ölçüdən yanaşmaqla mexanikada üçölçülü məkanı təsvir edən dalğa tənliyini almışdır. Üçölçülü sistemin dalğa tənliyinə keçərkən (1.38) tənliyində yalnız x koordinatının funk-

siyası olan y bütün üç fəza koordinatlarının (x, y, z) funksiyası ψ ilə əvəz olunmuşdur:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 v^2}{v^2} \psi = 0 \quad (1.39)$$

E.Şredinger atomda elektronun hərəkətini təsvir etmək üçün (1.39) tənliyini de Broyl tənliyi $\lambda = \frac{h}{p}$ ilə əlaqələndirmişdir. $v = \lambda v$ olduğunu bilərək, de Broyl tənliyi ilə əlaqə yaradıb v -nin qiymətini $v = \frac{h}{p}$ (1.39) tənliyində yazdıqda aşağıdakı tənlik alınır:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (1.40)$$

Burada ψ - elektronun hərəkətini xarakterizə edən dalğa funksiyası, p - elektronun impulsudur.

Bu tənlik hissəciyə təsir edən qüvvələr haqqında heç bir məlumata malik olmadığına görə hələ sistemin enerji səviyəsini təyin etməyə imkan verən formada deyil. Enerjinin saxlanması qanununa görə sistemin tam enerjisi E onun kinetik E_k və potensial U enerjilərinin cəminə bərabər olmalıdır:

$$E = E_k + U \quad (1.41)$$

Kinetik enerji tam enerji ilə potensial enerji arasındakı fərq bərabərdir:

$$E_k = E - U \quad (1.42)$$

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \quad (1.43)$$

hissəciyin impulsu $p = mv$ ilə ifadə olunur. Buradan v -nin qiymətini $v = p/m$ (1.43) tənliyində yazsaq, impulsun kinetik enerji ilə əlaqəsini ifadə edən tənliyi alırıq:

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \quad (1.44)$$

(1.44) və (1.42) tənliklərini nəzərə alsaq, kinetik enerjini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{p^2}{2m} = E - U \quad (1.45)$$

Buradan impulsun kvadratı tənliyi alınır:

$$p^2 = 2m(E - U) \quad (1.46)$$

Sonuncu ifadəni (1.40) tənliyində yazdıqda Şredingerin dalğa tənliyi alınır:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

Şredinger tənliyi bu formada yalnız bir hissəciyin, məsələn, hidrogen atomunda elektronun hərəkətini xarakterizə edir. Şredinger tənliyini istənilən sayda hissəciklər üçün yazmaq mümkündür. Bu barədə sonrakı fəsillərdə geniş məlumat verilir. (1.36) tənliyi zamandan asılı olmayan sistemlər üçün tətbiq olunur. Lakin ümumi formada Şredinger tənliyinə zaman da daxil olur.

Eyni sistemi təsvir edən Şredinger tənliyini operator daxil etməklə müxtəlif formada yazmaq olar. (1.36) tənliyinə Laplas operatoru ∇^2 daxil etdikdə aşağıdakı formanı alır:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (1.47)$$

burada ∇^2 – Laplas operatorudur (nabla kvadratı kimi oxunur):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.48)$$

(1.36) tənliyinin aşağıdakı formada yazılışından da istifadə olunur:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi \quad (1.49)$$

və ya

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2\psi + U\psi = E\psi \quad (1.50)$$

(1.49) tənliyinə Hamilton operatoru daxil etdikdə Şredinger tənliyi daha sadə formanı alır:

$$H\psi = E\psi \quad (1.51)$$

Burada H–Hamilton operatorudur:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) + U\psi \quad (1.52)$$

Şredinger tənliyinin yazılış formalarının üçü də eyni qiymətlidir. $E\psi$ ifadəsi iki kəmiyyətin hasilidir. $H\psi$ belə mənə daşımır. $H\psi$ ifadəsi ψ üzərində müəyyən təsirin olduğunu göstərir.

Şredinger tənliyi atomda elektronun enerjisini E və dalğa funksiyasını ψ təyin etməyə imkan verən diferensial tənlikdir. Dalğa tənliyini həll etməklə alınan bu parametrlərin köməyi ilə atom, molekul və ionların xassələri xarakterizə olunur.

1.7.1. DALĞA FUNKSİYASI

Şredinger tənliyində dalğa funksiyası kvant mexanikasının atomun quruluşuna tətbiq olunan əsas müddəaları haqqında aydın təsəvvürə malik olmağa imkan verir. ψ - funksiyanın kvadratı müəyyən fiziki mahiyyətə malikdir. ψ^2 – elektronun fəzanın müəyyən nöqtəsində olma ehtimalını xarakterizə edir. Dalğa funksiyasının kvadratının ψ^2 fəzanın həcm vahidinə dv vurma hasilini ψ^2/dv elektronun həcm elementində olma ehtimalına bərabərdir. $\psi^2 dx dy dz (= \psi^2 dv)$ ifadəsi fəza koordinatları x, y, z olan nöqtəni əhatə edən kiçik həcm elementində (dv) elektronun olma ehtimalının (və ya elektron sıxlığının) ölçüsüdür. ψ^2 -nin qiyməti həmişə müsbətdir.

Kvant mexanikasında elektronun atomun müəyyən sahəsində olmasına dair təsəvvürlər onu klassik mexanikadan

fərqləndirən əsas cəhətlərdir. Kvant mexanikasına görə zamanın bu və ya digər anında hissəciyin trayektoriyası, koordinatı və sürəti anlayışının mahiyyəti yoxdur. Buna görə də atomda elektronun müəyyən olunmuş orbitindən deyil, onun yalnız nüvədən bu və ya digər məsafədə olması ehtimalından söhbət gedir. Klassik təsəvvürlərə görə elektronun istənilən nöqtədə təyini ya sıfıra və ya vahidə bərabər olmalıdır. Kvant mexanikasında isə ehtimal olunan qiymət sıfırla vahid arasında ola bilər.

Dalğa funksiyası özünün fiziki mahiyyətinə görə aşağıdakı tələbləri ödəməlidir:

1. Fasiləsiz olmalıdır. Kvant sisteminin fəzada vəziyyətinin fasiləsiz dəyişməsi təsdiq edir ki, həcmın elə bir sahəsi yoxdur ki, orada elektronun olma ehtimalını təyin etmək mümkün olmasın;
2. Sonlu olmalıdır. Arqumentlərin heç bir qiymətində nə ψ və nə də onun kvadratı sonsuz böyük ola bilməzlər;
3. Bir qiymət almalıdır. ψ mahiyyətə ehtimal amplitudası olduğu üçün istənilən nöqtədə yalnız bir qiymət ala bilər;
4. Hissəciyin olması mümkün olmayan sahədə sıfıra bərabər olmalıdır. Bu elektronun nüvədən olduqca böyük məsafədə olmasına aiddir.

Şredinger tənliyinin bu tələblərə cavab verən həlli onun xüsusi funksiyası hesab olunur və elektronun dalğa funksiyası adlanır.

Şredinger tənliyində dalğa funksiyası $\psi(x, y, z)$ yalnız koordinatdan asılı olub, de Broyl dalğalarının amplitudasıdır. Elektron dalğalarının interferensiyası ψ -nin mahiyyətini dərinləndirən anlamağa imkan verir. Dalğa tənliyini həll etməklə dalğa funksiyası tapıldıqda funksiyanın kvadratı verilmiş həcmın bu və ya digər sahəsində elektronun olma ehtimalını xarakterizə edir. Belə ki, ψ^2 -nin qiyməti böyük olan sahədə elektronun olma ehtimalı çox, kiçik olan sahədə isə az olur. ψ^2 sıfıra bərabər olduqda həmin sahədə elektron heç olmur. Dalğa funksiyası atomda elektronu tam xarakterizə edir. Dalğa tənliyinin

hər bir həllinə uyğun olan $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ funksiyalar dəstinə özünün enerji qiymətləri E_1, E_2, \dots, E_n uyğun gəlir.

Verilmiş elementar həcmdə elektronun olma ehtimalı həqiqi kəmiyyət olduğu üçün bir çox hallarda ψ^2 əvəzinə $\psi\psi^*$ hasilindən istifadə olunur. ψ^* kompleks şəkildə ψ -yə qoşulmuş kəmiyyətdir.

Dalğa funksiyasının kvadratı vahid həcmdə elektronun olma ehtimalına mütənasibdir, ona bərabər deyildir. Lakin dalğa funksiyasını elə sabit kəmiyyətə vurmaq olar ki, ψ^2 elektronun olma ehtimalına bərabər olsun. Əgər elektronun hər hansı həcmdə olması məlumdursa, onda onun həmin həcmdə olma ehtimalı vahidə bərabərdir:

$$\int \psi\psi^* dv = 1 \quad (1.53)$$

Dalğa funksiyası bu ifadəni təmin edirsə, funksiya normallaşmışdır və $\psi\psi^* dv$ kəmiyyəti elektronun elementar həcmdə dv olma ehtimalına bərabərdir. Normallaşmış funksiyanı A sabitinə vurduqda $\int A\psi A\psi^* dv = 1$ tələbi ödənməlidir. A normallaşdırıcı vuruq, $A\psi$ normallaşmış funksiya adlanır.

II FƏSİL

ATOMUN KVANT-MEXANİKİ MODELİ VƏ KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN DÖVRI SİSTEMİ

Şredingerin dalğa tənliyi kimyəvi elementlərin atomlarında elektronların xassələri haqqında məlumat almağa imkan verir. Lakin Şredinger tənliyini yalnız birelektronlu hidrogen atomu və ona oxşar ionlar (H_2^+ , He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} və s.) üçün dəqiq həll etmək mümkün olmuşdur. Birelektronlu atom və ionlardan fərqli olaraq çoxelektronlu atomlarda elektronlararası qarşılıqlı təsirlər vəziyyəti mürəkkəbləşdirdiyinə görə tənliyin dəqiq həlli tapılmamışdır. Buna baxmayaraq çoxelektronlu atomlar üçün Şredinger tənliyini yaxınlaşma üsullarının köməyi ilə həll etməklə tənliyin dəqiq həllinə yaxın nəticələr alınmışdır.

Şredinger tənliyindən alınan nəticələrə görə atomda elektron ölçüsüz parametrlərlə – kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Kvant mexanikası elektronun dalğa xassəsinə və kvant ədədlərinə əsaslanaraq atomların döври sisteminin quruluşunu izah etməyə nail oldu. Atomların elektron quruluşunun formalaşması ardıcılığından məlum oldu ki, nüvənin yükü artdıqca atomlarda elektronların düzülüşü döври olaraq dəyişir. Atomların döври sistemi izolə olunmuş sərbəst atomların təsnifatı olub, mühüm fiziki xassələrin döври dəyişməsinə əks etdirir.

Atomun quruluşu haqqında kvant-mexaniki nəzəriyyə kimyəvi elementlərin döври sisteminin həqiqi fiziki mahiyyətini açdı və onun müasir izahının əsasını qoydu. Bu nəzəriyyəyə görə kimyəvi elementlərin və onların birləşmələrinin xassələri yüksək enerji səviyyələrində döври təkrar olunan oxşar elektron quruluşlarının funksiyasıdır. Sərbəst atomların bir çox xassələri məsələn, ionlaşma enerjisi, elektrona hərislik, elektromənfilik və atom radiusu elementlərin mühüm xassələrini müəyyən edir.

Kimyəvi elementlərin dövri sistemi məzmununa görə atomların dövri sistemi ilə müqayisə olunmayacaq dərəcədə dərin ümumiləşdirmələrdən ibarətdir. Buna görə də elementlərin dövri sisteminin izahı yalnız sərbəst atomların xassələrinə deyil, daha geniş elmi faktlara əsaslanır.

2.1. HİDROGEN ATOMU ✓

Şredinger tənliyinin həllindən alınan nəticələrə görə nüvədən və yalnız bir elektrondan ibarət olan hidrogen atomu və ona oxşar ionlarda elektronun vəziyyətini tam və dəqiq xarakterizə etmək mümkün olmuşdur. Belə sistemlərin kvant-mexaniki təsviri çoxelektronlu sistemlərin (atom və molekulların) öyrənilməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, çoxelektronlu sistemlərin orbitalları əsasən birelektronlu sistemlərin orbitallarına oxşayır. Digər tərəfdən birelektronlu sistemlərin dalğa funksiyaları molekul sistemlərinin dalğa funksiyalarının əsas quruluş vahidləridir. Buna görə də atom orbitallarının öyrənilməsinə hidrogen atomundan başlamaq məqsədəuyğundur.

Bir protonu olan nüvədən və onun ətrafında hərəkət edən bir elektrondan ibarət sistemin potensial enerjisinin qiymətini

$U = -\frac{e^2}{r}$ (I.36) tənliyində yazdıqda Şredinger tənliyinin hidrogen atomunda elektronun hərəkətini xarakterizə edən tam forması alınır:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (II.1)$$

burada e – elektronun yükü, r – elektronun nüvədən olan məsafəsidir. Bu tənliyi hidrogenə oxşar ionlara tətbiq etmək üçün $\frac{e^2}{r}$ əvəzinə $\frac{ze^2}{r}$ ifadəsi götürülür, burada z – nüvənin yüküdür.

Atomda elektronun nüvəyə nisbətən yerləşməsini müəyyən edən əlverişli koordinat sistemi seçməklə tənliyin həllini sadələşdirmək olar. Bu məqsədlə koordinatlarından biri r radius olan polyar koordinat sistemindən r , ϑ (teta), φ (fi) istifadə olunur. Dekart koordinat sistemində olduğu kimi polyar koordinat sistemində də hissəciyin vəziyyəti üç parametrlə xarakterizə olunur: elektronla atomun mərkəzi arasında məsafə radius-vektor r , radius-vektorun z oxu ilə əmələ gətirdiyi bucaq ϑ , radius – vektorun xy müstəvisinə proyeksiyasının x oxu ilə əmələ gətirdiyi φ bucağı (şəkil 4).

Polyar koordinatların dekart koordinatları ilə əlaqəsi aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur:

$$x=r \sin \vartheta \cos \varphi \quad (II.2.)$$

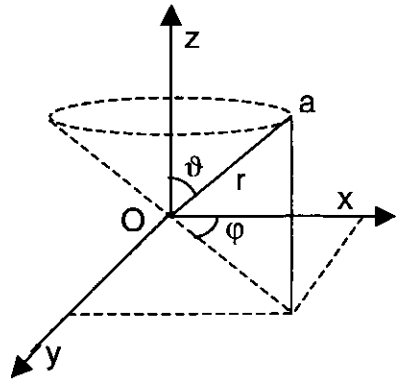
$$y=r \sin \vartheta \sin \varphi \quad (II.3)$$

$$z=r \cos \vartheta \quad (II.4)$$

Koordinatların kvadratları cəmini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$r^2=x^2+y^2+z^2 \quad (II.5)$$

buradan $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$



Şəkil 4. Polyar koordinatlar və onların Dekart koordinatları ilə əlaqəsi.

Dekart koordinatlarından polyar koordinatlara keçid mürəkkəb hesablamalar tələb etdiyi üçün burada yalnız son nəticə verilir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \\ &+ \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \end{aligned} \quad (II.6)$$

Bu ifadəni (II.1) tənliyində yazdıqda polyar koordinatlarda hidrogen atomu üçün Şredinger tənliyi alınır:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) \psi = 0 \quad (II.7)$$

Bu tənliyin həllindən üç diferensial tənlik alınır:

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0 \quad (II.8)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial \theta(\vartheta)}{\partial \vartheta}) - \frac{m^2 \theta(\vartheta)}{\sin^2 \vartheta} + C \theta(\vartheta) = 0 \quad (II.9)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r}) - \frac{C}{r^2} R(r) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) R(r) = 0 \quad (II.10)$$

Birinci və ikinci tənliklərdə m^2 , ikinci və üçüncü tənliklərdə C sabit kəmiyyətlərdir, üçüncü tənlikdə m elektronun kütləsidir.

(II.8) tənliyi elektronun hərəkətinin φ - dəyişənindən, (II.9) tənliyi ϑ - dəyişənindən, (II.10) tənliyi isə r - dəyişənindən asılılığını xarakterizə edir. Beləliklə, tənliklərin hər biri bir dəyişənin funksiyasıdır. Onları həll etməklə funksiyalar $\Phi(\varphi)$, $\theta(\vartheta)$, $R(r)$ tapılır. Polyar koordinat sistemində ümumi funksiya bu üç funksiyanın hasili ilə ifadə olunur:

$$\Psi_{(r,\vartheta,\varphi)} = R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (II.11)$$

Burada $R(r)$ dalğa funksiyasının radius hissəsi, $\theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ hasili isə onun bucaq hissəsidir. $\theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ sferik funksiya adlanır və Y (iqrək) hərfi ilə işarə edilir.

Bu tənliyin və onun tərkib hissələrinin hər birinin sonsuz sayda həlli var. Tənliklərin hər birinin həlli mürəkkəb riyazi hesablamalar tələb etdiyi üçün burada yalnız polyar, koordinatlardan asılı olan funksiyaların $R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ normallaşmış həlli verilir:

$$R_{n,l(r)} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^2 \frac{(n-l-1)}{2n(n+l)^2}} \ell^{-\rho/2} \cdot \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (II.12)$$

burada a_0 – birinci Bor orbitinin radiusu $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$, ρ -

ehtimal sıxlığıdır: $\rho = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)r$

$$\theta_{l,m_l}(\vartheta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m_l)}{2(l+m_l)}} \cdot P_l^{m_l}(\cos \vartheta) \quad (II.13)$$

burada P – Lejandr funksiyası adlanır.

$$\Phi_{m_l(\varphi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \ell^{\pm im_l \varphi} \quad (II.14)$$

Tənliklərin tərkibinə daxil olan n , l və m_l ölçüsüz parametrlərdir. Bu parametrlərin sayı hissəciyin sərbəstlik dərəcəsinin sayına bərabər olur. Atomda elektron irəliləyən hərəkətin üç sərbəstlik dərəcəsinə malikdir. Göstərilən parametrlər atomda elektronu xarakterizə edən kvant ədədləridir. (II.8), (II.9), (II.10) tənliklərini həll etdikdə kvant ədədləri aşağıdakı qiymətləri alır:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \infty; \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots (n-1); \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \end{aligned} \quad (II.15)$$

Hidrogen atomu üçün Şredinger tənliyinin həlli göstərir ki, atomda elektron üç kvant ədədi ilə xarakterizə olunur. n Bor nəzəriyyəsində baş kvant ədədinin kvant-mexaniki analoqudur. l və m_l xassələrinə görə Bor-Zommerfeld modelində müvafiq olaraq əlavə və maqnit kvant ədədlərinin xassələri ilə oxşardılar. Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsində kvant ədədləri formal xarakter daşıyırdı, onlardan atom modellərini təsvir etmək üçün istifadə olunurdu. Kvant mexanikasında isə kvant ədədləri fiziki-riyazi təsəvvürlərin nəticəsidir.

Kvant ədədləri atomda elektronun ən çox ehtimal olunan yerini müəyyən etməyə imkan verir. Dalğa funksiyasının radius hissəsi n və l , bucaq hissəsi l və m_l (ϑ - bucağı l , m_l , φ - bucağı yalnız m_l) kvant ədədlərindən asılıdır. Kvant ədədləri də daxil olmaqla tam dalğa funksiyası aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\Psi_{(r,\vartheta,\varphi)} = R_{n,l}(r) \cdot \theta_{l,m_l}(\vartheta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (II.16)$$

$$|\Psi|^2 = R^2 \cdot \theta^2 \cdot \Phi^2 \quad (II.17)$$

$[R(r)]^2$ elektronun nüvədən r məsafədə hər hansı həcm elementində olma ehtimalını xarakterizə edir:

$$[R(r)]^2 \cdot dv \quad (II.18)$$

burada dv həcm elementidir (qalınlığı dr olan sferik təbəqə).

$$dv = 4\pi r^2 dr \quad (II.19)$$

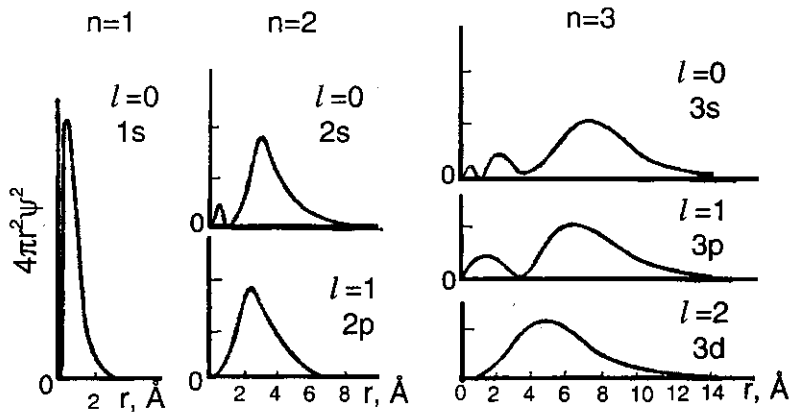
$4\pi r^2 dr$ nüvədən r və $(r+dr)$ məsafələri arasında yerləşən sferik təbəqənin həcmidir.

Sonuncu iki tənliyi əlaqələndirdikdə radius istiqamətində elektronun nüvədən müxtəlif məsafələrdə olma ehtimalının paylanması ifadə edən funksiya alınır:

$$4\pi r^2 [R(r)]^2 \cdot dr \quad (II.20)$$

Bu funksiya elektronun nüvədən r və $(r+dr)$ məsafələri arasında yerləşən sferik təbəqədə olma ehtimalının ölçüsüdür. Onu əyani olaraq qrafiklə (şəkil 5) göstərmək olar. Elektronun sferik təbəqədə olma ehtimalı $4\pi r^2 [R(r)]^2 \cdot dr$ kəmiyyətinə mütənasibdir.

Qrafikdən aydın olur ki, (şəkil 5) hidrogen atomunun normal halı ($n=1$) üçün əyrinin maksimumu nüvədən $0,53 \text{ \AA}$ məsafədə yerləşir. Bu kəmiyyət Bor nəzəriyyəsində elektronun nüvədən həqiqi məsafəsi olub birinci orbitin radiusuna uyğundur. Kvant mexanikasında isə elektronun nüvədən ən çox ehtimal olunan məsafəsidir.



Şəkil 5. Hidrogen atomunda elektronun nüvədən r məsafədə olma ehtimalının sıxlığını radius istiqamətində xarakterizə edən paylanma funksiyası.

Dalğa funksiyasının elektronun yükünə vurma hasilini elektron sıxlığının paylanmasını xarakterizə edir. Elektron nüvə-ətrafı fəzanı durğun dalğalar formasında doldurur. Durğun dalğalar nüvənin ətrafında yerləşən mənfi yüklü elektron buludu haqqında təsəvvür yaradır. Hissəciyin "buluda" "çevrilməsi" onun dalğa xassəsinin nəticəsidir. Elektron buludu atomda elektronun kvant-mexaniki modelidir.

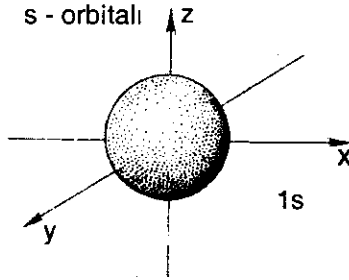
Elektronun mənfi yükü atomu əhatə edən fəzanın hər hansı nöqtəsində lokallaşmır, onun bütün həcmində qeyri-bərabər paylanır. Hidrogen atomunda elektronun yükünün nüvə ilə məsafədən asılı olaraq paylanmasının qrafiki beşinci şəkildə olduğu kimidir. Fərq yalnız ordinat oxunda dalğa funksiyasına əsasən hesablanmış yükün sıxlığının göstərilməsidir.

Hidrogen atomunda (və ya hər hansı bielektronlu ionda) müxtəlif elektron sıxlığının nüvə-ətrafı sahələrdə paylanmasını nöqtələrlə ştrixlənmənin müxtəlif intensivliyi ilə göstərməklə elektron buludunun sxemini almaq olar (şəkil 6).

Kvant-mexaniki modelə görə nüvə ətrafında elektronun yükünün paylanması mərkəzi simmetriyalıdır, heç bir nöqtədə

sıfıra bərabər olmur, nüvədən hər hansı məsafədə müəyyən maksimuma malik olur. n_s – vəziyyətləri üçün maksimumların sayı Bor orbitlərinin sayına uyğun gəlir.

Elektronun korpuskul – dalğa xassəsi onun ola biləcəyi fəzanı məhdudlaşdırmağa imkan vermədiyinə görə atomun ölçüsünü dəqiq təyin etmək mümkün deyil. Kvant mexanikasında atomun modelləşdirilməsi nüvəətrafı fəzada elektronun olma ehtimalını onun tutduğu tam həcmnin 90%-nin təşkil etdiyi həcmə məhdudlaşdırmağa yol verilməsinə əsaslanır. Atom nüvəsini əhatə edən fəzanın bu həcmi daxilində elektron sıxlığı 90% olur.



Şəkil 6. Hidrogen atomunun normal halı, 1s – orbitalının sərhəd səthi

Nüvə ətrafında ən böyük elektron sıxlığını əhatə edən səthə elektron buludunun sərhəd səthi deyilir. Sərhəd səthi (şəkil 6) elektron buluduna forma verir. Elektron buludu atomda elektronun vəziyyətini xarakterizə edir. Bor nəzəriyyəsinə atom orbiti ilə analogiyaya görə elektron buludu və onun sərhəd səthi hazırda atom orbitalı (AO) adlanır. Orbital termini 1962-ci ildə Vilnyus şəhərində kvant kimyasına dair keçirilən konfransda qəbul olunmuşdur. Elektron buludu anlayışına görə atom orbitalı fiziki-kimyəvi mənə daşıyır. Lakin dalğa tənliyinin həlli baxımından yanaşdıqda AO riyazi mənə kəsb edir. Şredinger tənliyinin həlli atomda elektronun ehtimal olunan yeri haqqında məlumata malik olan dalğa funksiyasını $\psi(x, y, z)$ tapmağa imkan verir. Orbital fəzada verilmiş dalğa funksiyasıdır. Orbital termini dalğa funksi-

yasının sinonimi kimi işlədilir. Hər bir orbitala müəyyən dalğa funksiyası uyğun gəlir. Orbitalın atomun mərkəzinə münasibəti üç kvant ədədi ilə (n , l və m_l) müəyyən olunur. Bu baxımdan yanaşdıqda orbital atomda elektronun n , l və m_l kvant ədədlərinin müəyyən qiymətləri ilə xarakterizə olunan vəziyyətlərinin cəmidir.

Atom orbitalları orbital kvant ədədinin hərfi işarələri ilə adlandırılır: s – orbitalı, p – orbitalı, d – orbitalı, f – orbitalı və s. Yarımseviyyələrdə orbitalların sayı maqnit kvant ədədinin qiymətlərinin sayı ilə müəyyən olunur. Atom orbitalını şərti olaraq kvadrat (\square), dairə (O) və ya xətlə (–) göstərmək qəbul olunmuşdur.

Atom orbitallarının forması dalğa funksiyasının radius və bucaq hissələri ilə müəyyən olunur. Hidrogen atomunda elektron birinci kvant təbəqəsində olduqda ($n=1$, normal hal) sıxlığın paylanması bucaq koordinatları ilə deyil, radiusvektorla təyin olunur. Nüvədən hər hansı məsafədə radiusvektorun bütün istiqamətlərində elektronun olma ehtimalı eynidir. Buna görə də hidrogen atomunun normal halı üçün sferik simmetriyaya malik həndəsi model xarakterikdir.

Beşinci şəkildə elektronun $n=1$, $n=2$ və $n=3$ qiymətlərində olma ehtimalının radius istiqamətində paylanma əyriləri verilmişdir. Əyrilərdəki maksimumların nöqtələri Bor orbitlərinin radiuslarına uyğun gəlir. Paylanma əyrilərində maksimumların sayı $n - l$ ifadəsi ilə təyin olunur. 1s-də bir, 2s -də iki, 3s-də üç, 2p-də bir, 3p-də iki, 3d-də bir maksimum olur. 2s, 3s və baş kvant ədədinin qiyməti daha böyük olan 4s, 4p, 4d, 5s, 5p və s. orbitallar üçün paylanma funksiyası mürəkkəb formada olur. Şəkildən görüldüyü kimi l -in kiçik qiymətlərində 2s, 3s və 3p – orbitallarının əlavə maksimumları var. Nüvəyə yaxınlaşdıqca onların hündürlüyü azalır. Əlavə maksimumları olan orbitallar nüfuzedicilə orbitallar adlanır. Belə orbitallarda elektron buludunun müəyyən hissəsi nüvəyə yaxın yerləşir. Nüfuz etməyən orbitallarda isə elektron buludu nüvədən uzaqda olur.

Baş kvant ədədinin verilmiş qiymətində l -in qiyməti artıqca maksimumların sayı azalır. $3s$ -in üç, $3p$ -nin iki və $3d$ -nin bir maksimumu olduğu üçün orbitalların nüfuzluluğu $3s > 3p > 3d$ sxemi üzrə ardıcıl dəyişir. s – orbitalı ən böyük nüfuzluluğa malikdir.

Paylanma funksiyasının maksimumları arasında elektronun olma ehtimalı sıfıra bərabər olur. ψ^2 sıfıra bərabər olan belə sahələr qovşaq adlanır. Dalğa funksiyasının radius hissəsi üçün atomun mərkəzindən keçməyən sferik qovşaq səthi, bucaq hissəsi üçün mərkəzdən keçən qovşaq müstəvisi xarakterikdir. Qovşaqların sayı n və l -in qiymətlərindən asılıdır. Nüvədən sonsuz məsafədə yerləşən səth də ($\psi^2=0$ olduğuna görə) qovşaq səthinə aiddir. Dalğa funksiyasının bucaq hissəsində $n - 1$, radius hissəsində isə $n - l - 1$ qovşaq olur. Sferik qovşaq səthlərinin sayı maksimumların sayından bir vahid az olur. s – orbitalı sferik qovşaq səthinə malikdir. Qovşaqların sayı $1s$ -də 0, $2s$ -də 1, $3s$ -də ikidir. Maksimumların sayına uyğun olaraq $1s$ bir təbəqəli, $2s$ iki təbəqəli, $3s$ üç təbəqəli bulud əmələ gətirir. Dalğa funksiyasının radius hissəsi $1s$ -, $2s$ - və $3s$ - orbitallarının formasına təsir etmir.

Sferik harmoniyaya görə dalğa funksiyasının bucaq hissəsi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (II.21)$$

Tənlikdən görüldüyü kimi sferik funksiya orbital l və maqnit m_l kvant ədədləri ilə əlaqəlidir. Bu funksiyanın kvadratı koordinatları ϑ və φ olan nöqtədə elektronun olma ehtimalını xarakterizə edir. Atom orbitallarının mühüm xassəsi onların ϑ və φ bucaqlarından asılı olmalarıdır. Bu xassə atomun həndəsi xarakterini müəyyən etməyə imkan verir. Baş kvant ədədinin verilmiş qiymətinə uyğun gələn müxtəlif yarımşəviyələrin (məsələn, $n=2$, $l=0,1$. s - və p - yarımşəviyyələri) dalğa funksiyasının radius hissəsindən asılılığı əsasən eyni olduğuna görə onları yalnız bucaq asılılıqlarına görə xarakterizə etmək olar.

s – orbitalı üçün dalğa funksiyasının bucaq hissəsi aşağıdakı formada ifadə olunur:

$$Y_{0,0(\theta,\varphi)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (11.22)$$

Göründüyü kimi s- orbitalı θ və φ bucaqlarından asılı deyildir. Bucaqların aldığı qiymətlərdən asılı olmayaraq dalğa funksiyasının bucaq hissəsi s- orbitalı üçün sabit qalır. Hidrogen atomunun birinci kvant səviyyəsində (1s) elektronun fəzanın bu və ya digər nöqtəsində olma ehtimalı radiusvektorla təyin olunur. Dalğa funksiyasına yalnız $R(r)$ – funksiya daxil olur:

$$\Psi_{1s} = R_{n,l}(r)$$

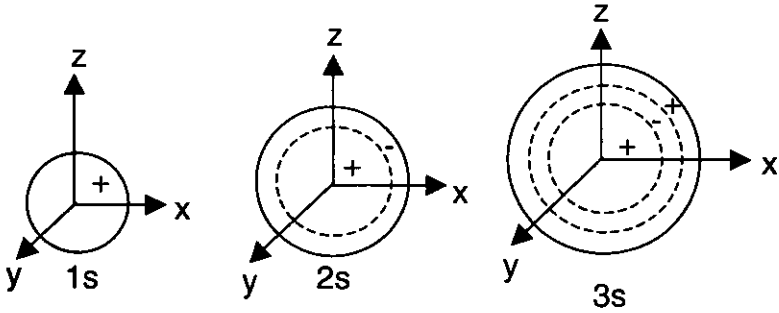
Buna görə də elektron sıxlığı onun nüvə ilə məsafəsindən asılıdır. Nüvəyə yaxın sahədə elektron sıxlığı çox olur. Radius böyüdükcə sıxlıq azalır. s- orbitalı sferik simmetriyaya malikdir. s- orbitallarının sərhəd səthi küre formasındadır. 1s, 2s, 3s və s. elektron buludlarının dalğa funksiyaları oxşardır, lakin ölçülərinə görə fərqlənirlər (şəkil 7).

Elektron dalğası qovşaq səthini keçdikdə işarəsini dəyişir. Atom orbitallarının formasını təsvir edən sərhəd səthində elektron dalğasının işarəsi qoyulur. Elektron buludlarının müxtəlif nöqtələrində ψ - funksiyanın işarələrinin nəzərə alınması atomlar arasında kimyəvi rabitənin izah olunmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

1s- orbitalında r-in verilmiş qiymətində elektron dalğasının (dalğa funksiyasının) işarəsi dəyişmiş, həmişə müsbət olur. Elektron buludunun yükü mənfidir.

Nüvədən müxtəlif məsafələrdə yerləşən 2s, 3s, ..., ns- orbitallarının dalğa funksiyaları işarələrini dəyişir. Elektron dalğası 2s orbitalında qovşaq səthini bir dəfə, 3s orbitalında iki dəfə keçməklə durğun dalğaların amplitudlarının müsbət və mənfi sahələrini bir-birindən ayıran konsentrik təbəqələr əmələ gətirir. Buna görə də 2s- elektronu yalnız ikinci səviyyədə deyil, birinci səviyyədə də müəyyən maksimuma

malik olur. 3s- elektronunun maksimumları üçüncü, ikinci və birinci səviyyələrdə yerləşirlər (şəkil 5 və 7).



Şəkil 7. s- orbitalları

s- orbitallarından fərqli olaraq p-, d- və f- orbitalları sferik simmetriyaya malik olmurlar. $l > 0$ olan hallarda dalğa funksiyasının bucaq hissəsi dəyişir. Daxili və xarici maqnit sahəsinin təsirindən fırlanma momentinin vektorları müəyyən bucaq altında yerləşməklə p-, d- və f- elektron buludlarının formasının dəyişməsinə səbəb olur.

p- orbitalları ($n=2, 3, 4, \dots$) maqnit kvant ədədinin qiymətlərinə ($m_l = +1, 0, -1$) uyğun olaraq fəzada üç istiqamətdə mövcud olurlar: p_x, p_y, p_z .

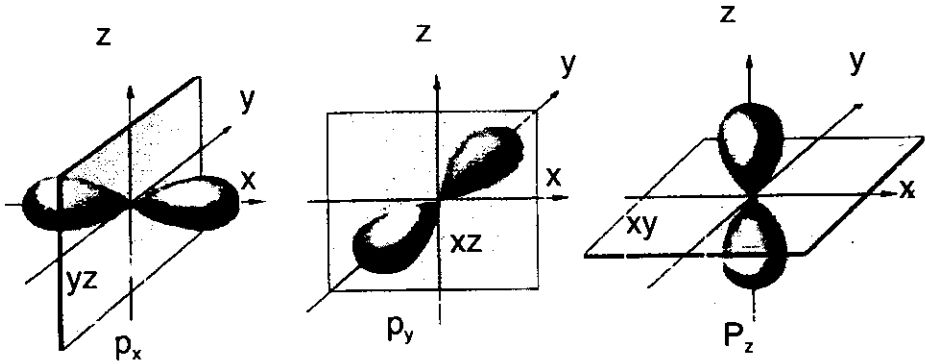
p- orbitallarının hər birinin bir qovşaq müstəvisi olur. Qovşaq müstəvisi p- orbitalını iki hissəyə bölür. Qovşaq müstəvisindən hər iki tərəfdə elektronun olma ehtimalı eynidir. Qovşaq müstəvisində isə elektronun olma ehtimalı sıfır bərabərdir ($\psi^2=0$). Qovşaq müstəvisini keçdikdə elektron dalğası işarəsini dəyişir. p- orbitalları qantel formasındadır (şəkil 8).

(II.21) tənliyi hidrogen atomunda l və m_l kvant ədədlərinin qiymətləri ilə müəyyən olunan ($l=1, m_l = +1, 0, -1$) p- orbitallarının dalğa funksiyasının bucaq hissəsindən asılılığını təyin etməyə imkan verir:

$$\vartheta = 90^\circ, \varphi = 0^\circ \text{ olduqda } \psi_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \approx x \quad (\text{II.23})$$

$$\vartheta = \varphi = 90^\circ \text{ olduqda } \psi_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \approx y \quad (\text{II.24})$$

$$\vartheta = 0^\circ \text{ olduqda } \psi_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \approx z \quad (\text{II.25})$$



Şəkil 8. p- orbitalları

ϑ və φ bucaqlarının verilmiş qiymətlərində elektron sıxlığı maksimum (90 %) olur. p- elektronlarının dalğa funksiyalarının maksimumları x, y, z koordinat oxları boyunca istiqamətlənir. p- orbitallarının işarələri koordinat oxlarının işarəsinə uyğun gəlir.

d- orbitalları ($n=3, 4, 5, \dots$) p- orbitallarına nisbətən mürəkkəb formaya malik olurlar. d- orbitallarının hər birinin nüvədən keçən iki qovşaq müstəvisi olur. Qovşaq müstəviləri d- orbitalını dörd hissəyə bölür. Buna görə də o dörd ləçəkdir, yonca ləçəyini xatırladır. d- orbitallarının forması dalğa funksiyasının bucaq hissəsi ilə müəyyən olunur (tənlik II.21). d- orbitalları ($l=2$) maqnit kvant ədədinin qiymətlərinə ($m_l = +2, +1, 0, -1, -2$) uyğun olaraq beş vəziyyətdə mövcud olurlar. ϑ və φ bucaqlarının qiymətləri elektron sıxlığının maksimumu və istiqamətini müəyyən edir:

$$\vartheta = \varphi = 90^\circ \text{ olduqda } \psi_{dxy} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi \approx xy \quad (\text{II.26})$$

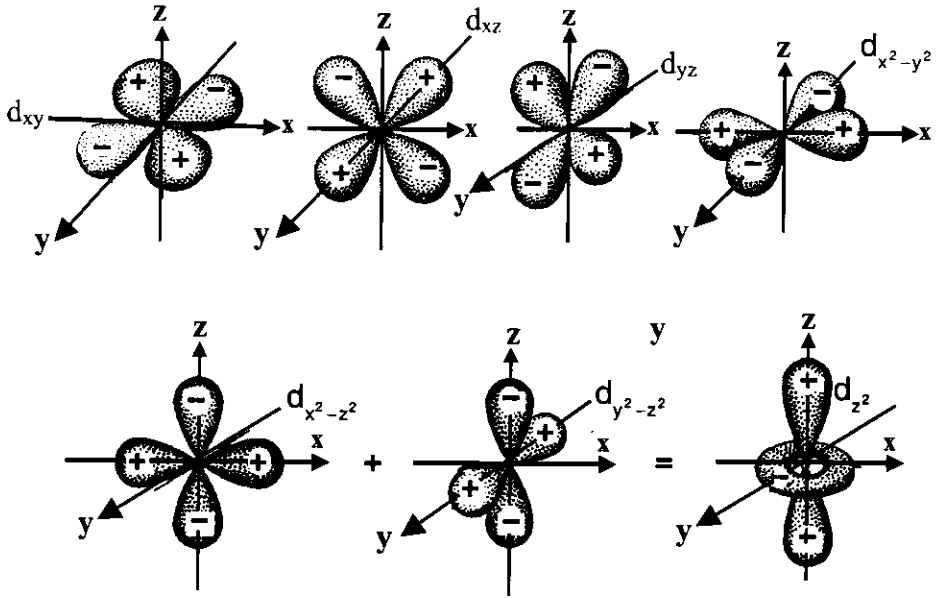
$$\vartheta = 45^\circ, \varphi = 0^\circ \text{ olduqda } \psi_{dxz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \approx xz \quad (\text{II.27})$$

$$\vartheta = 45^\circ, \varphi = 90^\circ \text{ olduqda } \psi_{dyz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi \approx yz \quad (\text{II.28})$$

$$\vartheta = \varphi = 45^\circ \text{ olduqda } \psi_{dx^2-y^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi \approx x^2 - y^2 \quad (\text{II.29})$$

$$\vartheta = 0^\circ \text{ olduqda } \psi_{dz^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \approx 3z^2 - 1 \quad (\text{II.30})$$

d- elektronlarının dalğa funksiyalarının maksimumları ya koordinat oxları arasına, ya da koordinat oxları boyunca istiqamətlənirlər (şəkil 9). Belə istiqamətlənmələrin sayı altı ola bilər: dxy , dxz , dyz , dx^2-y^2 , dx^2-z^2 , dy^2-z^2 . Lakin d-orbitallarının sayı beş olduğuna görə istiqamətlənmələrdən ikisi dx^2-z^2 və dy^2-z^2 birləşdirilərək dz^2 ilə əvəz olunur. d-orbitallarından yalnız dz^2 – orbitalı ox simmetriyasına malikdir. Formasına görə dz^2 orbitalına qantel – kökə deyilir. d-orbitallarının işarələrini koordinat oxlarına əsasən müəyyən etmək olar. dx^2-y^2 – orbitalı x oxunda müsbət, y oxunda isə mənfidir. dz^2 – orbitalı z oxu boyunca qantel formasında müsbət, xy koordinat müstəvisində dairə formasında mənfidir. dxy , dxz , dyz – orbitalları koordinat oxları eyni işarəli olduqda müsbət, müxtəlif işarəli olduqda mənfi olurlar. Maqnit kvant ədədinin qiymətlərinə uyğun olaraq d- orbitallarının istiqamətlənmələrinin müxtəlif formaları 9-cu şəkildə verilir. f-orbitalları (n=4, 5, 6, ...) daha mürəkkəb formaya malik olurlar. f-orbitallarının hər birinin üç qovşaq müstəvisi olur. f-orbitalı səkkiz ləçəkli fiqura oxşayır.



Şəkil 9. d- orbitalları

Orbitalların forması və istiqamətlənməsi kimyəvi rabitənin xarakterini müəyyən edir. Bu xüsusilə s-, p və d- orbitallarına aiddir.

Atom orbitalları haqqında əlavə məlumatlar 1-ci cədvəldə verilir.

2.2. KVANT ƏDƏDLƏRİ

Şredinger tənliyinin həlli və atom spektrlərinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, atomda elektron dörd kvant ədədi (n , l , m_l , m_s) ilə xarakterizə olunur. Kvant ədədlərinin üçü (n , l , m_l) Şredingerin dalğa tənliyini həll etməklə alınır və elektronun dalğa xassəsini təsvir edir:

$$\Psi_{(x,y,z)} = \Psi_{(n,l,m_l)} \quad (II.31)$$

Bu ifadə göstərir ki, dalğa funksiyası üç dəyişən kəmiyyətdən asılıdır və onların vasitəsi ilə təyin oluna bilər. Elektron, proton və s. kimi mikrohissəciklərin xassələri haqqında tam məlumata yalnız onları eyni zamanda dalğa nəzəriyyəsi və korpuskulyar nəzəriyyə mövqeyindən təsvir etməklə malik olmaq mümkündür. Spektroskopiya məlumatlarına əsasən dördüncü kvant ədədi m_s aşkar edilmişdir. Spin kvant ədədi elektronun korpuskulyar xassəsini əks etdirir.

Kvant ədədləri yalnız hidrogen atomunda deyil, dövri sistemin bütün elementlərinin atomlarında elektronun xassələrini xarakterizə edir. Elektron buludunun həndəsi forması kvant ədədlərinə görə müəyyən olunur. Kvant ədədləri maddələrin xassələrinin və kimyəvi rəbitənin xarakterinin öyrənilməsində mühüm əhəmiyyətə malikdir.

2.2.1. BAŞ KVANT ƏDƏDİ (n)

Baş kvant ədədi (n) atom nüvəsinin elektromaqnit sahəsində enerji səviyyələrinin yerləşməsinə və onların nüvədən ehtimal olunan ən böyük məsafəsinə (orta radiusu) müəyyən edir. n atomda elektron buludunun ölçüsü və enerjisi kimi əsas xassələri xarakterizə etdiyinə görə baş kvant ədədi adlanır. Baş kvant ədədi 1-dən sonsuzluğa (∞) qədər tam ədədlər sırasına uyğun qiymətlər alır. Kimyəvi elementlərin dövri sisteminin mövcud quruluşuna müvafiq olaraq n 1-dən 7-yə qədər qiymətlər ala bilər. n-in qiyməti eyni olan atom orbitalları (AO) şərti olaraq "səviyyə" adı altında birləşdirilir. Hər bir n səviyyədə n^2 orbital olur. Energetik səviyyələr baş kvant ədədinin qiymətlərinə uyğun olaraq rəqəmlərlə və ya spektroskopiya adlandırma qaydasına görə hərflərlə işarə olunur:

Baş kvant ədədi, n 1 2 3 4 5 6 7

Səviyyənin işarəsi K L M N O P Q

Elektronun dəqiq trayektoriyası və orbiti olmadığına görə atom müəyyən olunmuş sərhəddə malik deyil. Atomda elek-

tron sıxlığının paylanması bilməklə elektronla nüvə arasında orta məsafəni (r_{or}) hesablamaq mümkündür. Şredinger tənliyinin həlli elektronun nüvədən orta məsafəsini təyin etməyə imkan verir:

$$r_{or} = \frac{a_0 n^2}{z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (II.32)$$

burada a_0 – birinci Bor orbitinin radiusu, n və l kvant ədədləri, z – nüvənin yüküdür.

Müəyyən edilmişdir ki, elektronun nüvədən orta məsafəsi n^2 ilə düz mütənasibdir (l -in qiyməti də az da olsa təsir edir). Buradan aydın olur ki, n elektron buludunun ölçüsünü müəyyən edir.

Atqmda elektronun enerjisi baş kvant ədədinin qiymətindən asılı olaraq dəyişir. Hidrogen atomunda elektronun enerjisi yalnız n -in qiymətindən asılı olur. Çoxelektronlu atomlarda elektronun enerjisini təyin edərkən orbital kvant ədədinin (l) qiyməti də nəzərə alınır. Hidrogen atomu və hidrogenəoxşar ionlar (He^+ , Li^{2+} və s.) üçün Şredinger tənliyini həll etdikdə elektronun enerjisinin baş kvant ədədindən asılılığını ifadə edən tənlik alınmışdır:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (II.33)$$

Bu tənliyin Bor tənliyi (I.20) ilə müqayisəsi göstərir ki, $z=1$ olan halda onlar eynidirlər. Lakin Bor tənliyindən fərqli olaraq (II.33) tənliyi təsdiq olunmamış postulatlarla əsaslanan hesablama deyil, kvant mexanikasının əsas müddəalarından çıxarılan nəticədir.

(II.33) tənliyində mənfi işarəsi nüvə ilə elektron arasında cəzibmənin olduğunu göstərir. Elektron nüvədən sonsuz böyük məsafədə olduqda nüvəyə cəzb olunmur. Buna görə də potensial enerji sıfıra bərabər olur. $n=\infty$ olduqda $E=0$ olur. n sıfıra bərabər ola bilməz, çünki $n=0$ olarsa, $E=-\infty$ olar. Bu isə mümkün deyildir.

Birelektronlu hidrogenəoxşar ionlarda nüvənin yükü ilə elektron arasında cəzətmə enerjisini hesablamaq üçün Bor nəzəriyyəsində olduğu kimi (II.33) tənliyinə nüvənin yükü daxil edilir:

$$E = -\frac{2\pi^2me^4z^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{II.34})$$

burada z nüvənin yüküdür.

(II.34) tənliyi ilə aparılan hesablama göstərir ki, n -in qiyməti bərabər olan halda hidrogenəoxşar ionlarda (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} və s.) nüvənin yükü artdıqca elektronun enerjisi müvafiq olaraq azalır (-13,6 eV, -54,3 eV, -122,4 eV, -217,6 eV, -340 eV). Buna səbəb nüvənin yükünün artması ilə əlaqədar olaraq elektronun nüvəyə daha çox cəzə olunmasıdır.

Enerjinin baş kvant ədədinin qiymətindən asılı olaraq dəyişməsi atom spektrlərini izah etməyə imkan verir. Spektrlərin əmələ gəlməsinin kvant-mexaniki izahı Bor nəzəriyyəsindən fərqlənir. Kvant mexanikasında elektronun enerji vəziyyətinin müəyyənliyi Bor nəzəriyyəsində olduğu kimi onun orbitinin müəyyənliyi ilə deyil, elektron buludunda sıxlığın paylanma xarakterinin müəyyənliyi ilə əlaqədardır.

Hidrogen atomunda baş kvant ədədinin qiyməti bərabər olan bütün orbitallar eyni enerjiyə malik olurlar. Atomda bərabər enerjiyə malik olan vəziyyətlər cırlaşmışlar. Hidrogen atomunun normal vəziyyətindən başqa ($n=1$, $l=0$) qalan bütün vəziyyətləri ($n=2$, 3, ...) cırlaşmışdır. Baş kvant ədədinin verilmiş qiymətində orbital kvant ədədinə l -ə görə cırlaşma yalnız hidrogen atomu və ona oxşar ionlar üçün (H^+ , Li^{2+} və s.) xarakterikdir.

Orbitalın qovşaqlarının ümumi sayı baş kvant ədədinə bərabər olur.

2.2.2. ORBİTAL KVANT ƏDƏDİ (l)

Orbital kvant ədədi (l) (əlavə kvant ədədi də adlanır) atomda elektronun hərəkət miqdarı momentinin M qiymətini və orbitalların formasını müəyyən edir. Orbitalın nüvədən keçən qovşaqlarının (müstəvi və ya konus formalı) sayı orbital kvant ədədinə bərabər olur.

Orbital kvant ədədi 0-dan n-1-ə qədər qiymətlər alır. Orbital kvant ədədi istənilən tam ədədlər qiyməti ala bilər. Lakin bu qiymətlər baş kvant ədədindən böyük və ya ona bərabər ola bilməz. Orbital kvant ədədi baş kvant ədədi kimi kvantlanır.

Orbital kvant ədədinin hər bir qiymətinə elektronun hərəkət miqdarı momentinin M_l müəyyən qiyməti uyğun gəlir. Nüvə ətrafında elektronun orbital hərəkəti ilə əlaqədar olan hərəkət miqdarı momenti elektronun orbital bucaq momenti adlanır. Orbital bucaq momenti vektordur \vec{M}_l , yəni qiyməti və istiqaməti ilə xarakterizə olunur. Elektronun orbital bucaq momentinin qiyməti orbital kvant ədədi ilə təyin edilir:

$$M_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (II.35)$$

burada h – Plank sabiti, $\pi=3,14$.

$\frac{h}{2\pi}$ vahid qəbul edildikdə bu ifadə aşağıdakı formanı alır:

$$M_l = \sqrt{l(l+1)} \quad (II.36)$$

$$l=0 \text{ olduqda } M_l = \sqrt{0(0+1)} = 0;$$

$$l=1 \text{ olduqda } M_l = \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2};$$

$$l=2 \text{ olduqda } M_l = \sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6}.$$

l -in hər hansı başqa qiymətləri üçün də elektronun orbital bucaq momentini təyin etmək olar.

Çoxelektronlu atomlarda enerji səviyyələri yarımsəviyyələrə şaxələnir. Enerji səviyyələrinin şaxələnməsi çoxelektronlu atomlarda elektronlararası qarşılıqlı təsirlərin olması ilə əlaqəlidir.

Şredinger tənliyinin həllindən alınan nəticələr təsdiq edir ki, baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan elektronlar tam enerjinin qiymətinə görə fərqlənirlər. Eyni enerji səviyyəsində elektronların fərqli vəziyyətlərdə olması təcrübi faktlara uyğun gəlir. Atom spektrlərinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, müəyyən enerji səviyyəsini xarakterizə edən spektr xətti bir-birinə yaxın yerləşən xətlərə şaxələnir. Bir spektr xətti əvəzinə bir neçə xəttin əmələ gəlməsi həmin səviyyədə enerjisinə görə fərqlənən elektronların olmasını göstərir.

Çoxelektronlu atomlarda elektronun tam enerjisi yalnız baş kvant ədədi ilə deyil, həmçinin orbital kvant ədədi ilə də təyin olunur. Baş kvant ədədinin verilmiş qiymətində orbital kvant ədədinin qiyməti artdıqca enerji artır. Məsələn, $n=3$ olan enerji səviyyəsində $l=0, 1, 2$ qiymətlərinə uyğun gələn yarım səviyyələrdən l -in qiyməti sıfıra bərabər olan aşağı, ikiyə bərabər olan isə yüksək enerjiyə malik olur.

Orbital kvant ədədi yarım səviyyələrin sayını və onların yerləşməsinə müəyyən edir. Yarım səviyyələrin sayı baş kvant ədədinə bərabər olur. Səviyyənin elektronları yarım səviyyələrdə qruplaşır. Yarım səviyyələrdə elektronların enerjisi orbital kvant ədədi ilə xarakterizə olunur.

Yarım səviyyələr hərflərlə işarə edilir:

Orbital kvant ədədi 0 1 2 3 4 5

Yarım səviyyənin işarəsi..s p d f g h

Birinci dörd işarə spektr seriyalarının adlarından götürülmüşdür, f-dən sonra əlifba sırasına uyğundur.

Bu işarələrə uyğun olaraq s^-, p^-, d^-, f^- dalğa funksiyaları, s^-, p^-, d^-, f^- orbitalları, s^-, p^-, d^-, f^- elektronları, s^-, p^-, d^-, f^- yarım səviyyələri kimi terminlərdən istifadə olunur.

2.2.3. MAQNİT KVANT ƏDƏDİ (m_l)

Atomda elektronun xarici maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirinə kvant xarakterini maqnit kvant ədədi m_l müəyyən edir. Maqnit kvant ədədi qiyməti və istiqaməti ilə xarakterizə olunur. Maqnit kvant ədədinin qiyməti orbital kvant ədədindən asılıdır. O, sıfır da daxil olmaqla $+l$ -dən $-l$ -ə qədər tam ədədlər qiyməti alır:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$$

Maqnit kvant ədədi qiymətlərinin sayı $2l+1$ ifadəsi ilə təyin olunur. Orbital kvant ədədinin hər bir qiymətinə uyğun gələn maqnit kvant ədədləri dəsti yarım səviyyələrdə orbitalların sayını və elektron buludlarının yerləşməsinə müəyyən edir. s^- yarım səviyyəsində ($l=0$ $m_l=0$) bir $2 \cdot 0 + 1 = 1$, p^-

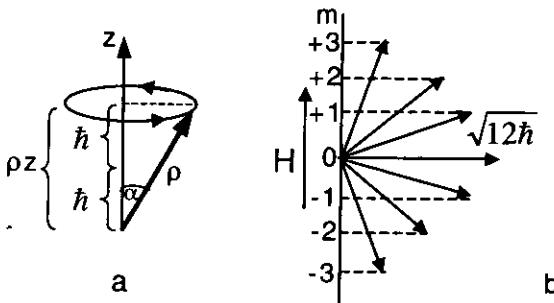
yarımseviyyəsində ($l=1$ $m_l=0, -1, +1$) üç $2 \cdot 1 + 1 = 3$, d – yarımseviyyəsində ($l=2$ $m_l=0, -1, -2, +1, +2$) beş $2 \cdot 2 + 1 = 5$, f – yarımseviyyəsində ($l=3$ $m_l=0, -1, -2, -3, +1, +2, +3$) yeddi $2 \cdot 3 + 1 = 7$ orbital olur. Enerjisi eyni olan ekvivalent orbitallar cırlaşmış vəziyyətdə olurlar. l -in verilmiş qiymətində maqnit kvant ədədi ilə təyin olunan ekvivalent orbitalların sayı cırlaşma dərəcəsini xarakterizə edir. s-orbitalında cırlaşma yoxdur. p – orbitalı üçqat, d – orbitalı beşqat, f – orbitalı yeddiqat cırlaşmışdır.

Maqnit kvant ədədi m_l elektronun orbital bucaq momentinin proyeksiyasının (M_z) qiymətini təyin edir:

$$M_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m_l \quad (II.37)$$

Orbital bucaq momenti fəzada kvantlanır. Fəzada kvantlanma yalnız bir neçə fərqlənən istiqamətlər mövcud olduqda reallaşır. Maqnit sahəsində belə istiqamətlər maqnit qüvvə xətləridir. Maqnit sahəsi (H) orbitalın müstəvisini fəzada müəyyən bucaq altında elə səmtləndirir ki, orbital bucaq momentinin maqnit sahəsinin istiqamətinə proyeksiyası

(şəkil 10) $\frac{h}{2\pi} = m_l$ ifadəsinə bərabər olur. Orbital bucaq



Şəkil 10. f – elektronunun ($l=3$) orbital bucaq momentinin fəzada kvantlanması

momentinin vektorunun istiqamətlərinin sayı l -in verilmiş qiymətində elektron buludunun mümkün olan istiqamətlərinin

sayına uyğun gəlir, yəni m_l -in qiymətlərinin sayına bərabərdir. s- elektronunun orbital bucaq momentinin vektorunun bir, p- elektronunun üç, d- elektronunun beş, f- elektronunun yeddi istiqaməti olur (şəkil 10, b).

Kvant mexanikası elektronun orbital bucaq momentinin yalnız oxlardan birinə proyeksiyasının qiymətini müəyyən etməyə imkan verir. Məsələn, p – orbitalında elektronun orbital bucaq momentinin üç istiqamətinin olmasına baxmayaraq onun proyeksiyası (M_z) maqnit kvant ədədinin mümkün qiymətlərindən (+1, 0, -1) birinə malik ola bilər. Fəza kvantlanması adətən Z oxu istiqamətinə aid edilir. \vec{p} vektoru Z oxu ilə α bucağı əmələ gətirərək hər hansı konusun səthi boyunca jiroskopun (oxlu cihaz) maili oxunun şaquli xəttin ətrafında hərəkətinə oxşar dəqiq hərəkət etməklə yerini sərbəst dəyişə bilər (şəkil 10, a). Bu fakt Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipinə tam uyğundur. Orbital bucaq momentinin digər iki istiqamətə proyeksiyası kvantlanma şərtləri ilə məhdudlaşdırılmır, yəni qeyri-müəyyən olur. Əgər oxlardan üçündə də orbital bucaq momentinin proyeksiyasının qiymətini təyin etmək mümkün olsa idi, onda bu proyeksiyaya görə orbital bucaq momenti vektorunun yerini dəqiq tapmaq olardı. Belə hal atomda elektronun trayektoriyası və sürətinin dəqiq təyin olunması deməkdir ki, bu da kvant mexanikasının prinsiplərinə ziddir. Bu prinsiplərə görə orbital bucaq momenti vektorunun proyeksiyasının qiyməti vektorun özünün qiymətlərindən həmişə kiçik olur. Əgər oxlardan birində vektorun proyeksiyası vektora bərabər olarsa, onda bu vektorun başqa oxlara proyeksiyası mütləq sıfıra bərabər olmalıdır. Belə halda da fəzada vektorun vəziyyəti təyin oluna bilər ki, bu da elektronun trayektoriyası və sürətinin dəqiq təyin olunması deməkdir. Qeyri-müəyyənlik prinsipinə görə belə vəziyyət mümkün deyildir.

Elektron elektrik yüklü hissəcik olduğuna görə orbital bucaq momentinə malik olduğu kimi orbital maqnit momentinə də malikdir. Orbital maqnit momenti μ_l orbital bucaq momentinin M_l əksinə yönəlir və kvantlanır. Orbital maqnit mo-

mentinin qiyməti və onun seçilmiş istiqamətə proyeksiyası (Z oxu) μ_{l_z} orbital bucaq momentinə analogi olaraq kvantlanmışdır:

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (\text{II.38})$$

$$\mu_{l_z} = \mu_B \cdot m_l \quad (\text{II.39})$$

burada μ_B Bor maqnitonunun işarəsidir. Bor maqnitonu atom vahidlər sistemində maqnit momentinin vahididir.

Şredinger tənliyinin həllindən alınan nəticələr göstərir ki, atomda elektron hərəkət edərkən $l=0$ müstəsna olmaqla bütün hallarda $l=1, 2, 3$ və s. maqnit sahəsi yaradır. Xarici maqnit sahəsinin təsiri olmadıqda enerji fərqi yaranmır. Maqnit sahəsinin təsirindən elektronun enerjisi sıçrayışla dəyişir və nəticədə elektron buludları fəzada istiqamətlənir. İstiqamətlənmələrin sayı maqnit kvant ədədinə bərabər olur. Elektron buludlarının fəzada bir-birinə nisbətən fərqli yerləşməsi maqnit sahəsində atom spektrlərinin şaxələnməsini izah etməyə imkan verir. Atom spektrlərini maqnit sahəsinə yerləşdirdikdə elektronun enerjisinin dəyişməsi ilə əlaqədar olaraq ayrı-ayrı spektr xətləri bir-birinə yaxın yerləşən müəyyən sayda xətlərə şaxələnir.

Cədvəl 1.

Hidrogen atomunun orbitaları

n	l	m_l	AO $2l+1$	AO n^2
1	0(s)	0	1	$1^2=1$
2	0(s)	0	1	$2^2=4$
	1(p)	+1, 0, -1	3	
3	0(s)	0	1	$3^2=9$
	1(p)	+1, 0, -1	3	
	2(d)	+2, +1, 0, -1, -2	5	
4	0(s)	0	1	$4^2=16$
	1(p)	+1, 0, -1	3	
	2(d)	+2, +1, 0, -1, -2	5	
	3(f)	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	7	

Birinci cədvəldən göründüyü kimi (soldan ikinci sütun) II.34 tənliyinə uyğun olaraq baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan orbitalların enerjisi bərabər olmalıdır. Lakin daha dəqiq hesablamalar göstərmişdir ki, baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan s-, p-, d- və f – orbitalları enerjilərinə görə az da olsa fərqlənirlər. Cədvəlin dördüncü sütununda $2l+1$ ifadəsi yarım səviyyələrdə atom orbitallarının sayını göstərir. Baş kvant ədədinin n verilmiş qiymətinə uyğun gələn orbitalların sayı (beşinci sütun) n^2 ilə təyin olunur:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (II.40)$$

2.2.4. SPİN KVANT ƏDƏDİ (m_s)

Elektronun spinə malik olmasına dair təcrübi faktlar ns^1 -səviyyəsi olan atomların spektrlərinin xarici maqnit sahəsinə münasibəti öyrənilərkən aşkar edilmişdir. Spinin varlığını təsdiq edən təcrübələrdən biri də Ştern və Qerlax təcrübəsidir. Alman alimləri Otto Ştern və Valter Qerlax 1921-ci ildə atomda maqnit momentinin olmasını öyrənmək məqsədi ilə təcrübələr aparmışlar. Onlar vakuüm kamerasında gümüş atomları axınına maqnitin qütbləri arasından buraxdıqda onların öz istiqamətlərini dəyişərək iki dəstəyə ayrılmasını müşahidə etmişlər. s- elektronunun orbital maqnit momenti sifirə bərabər olduğu halda belə hadisənin müşahidə olunmasını onlar atomda məxsusi maqnit momentinin olması ilə əlaqələndirmişlər. Ştern və Qerlax təcrübəsi göstərmişdir ki, məxsusi maqnit momentinin OZ oxuna proyeksiyası yalnız iki qiymət ala bilər:

$$\mu_z = \pm \mu_B \quad (II.41)$$

Bor maqnitonunun qiymətini $\frac{eh}{2m_e c}$ yazdıqda II.41 ifadəsi aşağıdakı formanı alır:

$$\mu_z = \pm \frac{eh}{2m_e c}$$

burada m_e - elektronun kütləsi, c – işıq sürətidir.

İstər atom spektrlərində müşahidə olunan kənar çıxımları və istərsə də Ştern-Qerlax təcrübəsindən alınan nəticələri Bor-Zommerfeld modeli əsasında izah etmək mümkün olmadı.

1925-ci ildə Amerika alimi Corc Ulenbek və Hollandiya alimi Semyuel Qaudsmit hidrogen atomu və qələvi metalların spektr xətlərinin hər birinin maqnit sahəsində bir-birinə yaxın yerləşən iki xəttə ayrılmasını izah etmək üçün əyani model təklif etmişlər. Onlar atomla Günəş sistemi analogiyasına (Yer yalnız Günəş ətrafında deyil, öz oxu ətrafında da fırlanır) əsaslanaraq göstərdilər ki, orbitaldakı hərəkətlərindən asılı olmayaraq elektron xüsusi bucaq momentinə və ona uyğun olan maqnit momentinə malikdir. C.Ulenbek və S.Qaudsmit elektronun orbital momentindən əlavə daxili fırlanma momentinə və ya spinə malik olmasını (şəkil 11, b) təsdiq etmişlər. Spin ingilis dilində fırlanmaq deməkdir.

Şredinger nəzəriyyəsində spinə dair məlumat aşkara çıxmır, lakin spin elektronun xüsusi kvant xassəsi olduğuna görə ona əlavə olaraq daxil edilməlidir. İngilis alimi Pol Dirak 1928-ci ildə nisbilik nəzəriyyəsini nəzərə almaqla Şredinger tənliyini ümumiləşdirməyi təklif etdi və relyativistik kvant mexanikasının tənliyini verdi. Dirak tənliyindən məlum oldu ki, yalnız elektron deyil, proton, neytron və həmçinin atom nüvələri də spinə malikdirlər. Beləliklə, Pol Dirak spinin varlığını nəzəri olaraq əsaslandırdı.

Elektronun spinə malik olması təsdiq olunduqdan sonra məlum oldu ki, Şredinger tənliyindən alınan kvant ədədləri n , l , m_l atomda elektronun xarakteristikasının son həddi ola bilməzlər. Elektron spinə malik olduğuna görə onun üç deyil, dörd sərbəstlik dərəcəsi olur. Elektronun vəziyyəti yalnız koordinat dəyişənlərindən (x , y , z) asılı olmayıb spin dəyişənlərindən də (σ) asılıdır. Koordinat dəyişənləri $-\infty$ -dan $+\infty$ -a

qədər dəyişirlər, spin dəyişəni isə yalnız $+\frac{1}{2}(\alpha)$ və ya $-\frac{1}{2}(\beta)$ qiyməti alır.

Tam dalğa funksiyasının ifadəsində spin adətən α və ya β vuruğu ilə göstərilir. Hidrogen atomunun 1s- orbitalı üçün dalğa tənliyinin həllini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\psi_{1s} = \left(\pi a^3\right)^{\frac{1}{2}} \ell^{\frac{r}{a_0}} = \text{const} \cdot \ell^{-kr} \quad (11.42)$$

burada r – elektronun nüvədən ehtimal olunan məsafəsi, ℓ – natural loqarifmin əsası, k – sabitdir.

Spini nəzərə alıqda hidrogen atomunun normal halı (1s- orbitalı) ikiqat cırlaşmış olur:

$$\psi_{1s} = \text{const} \cdot \ell^{-kr} \cdot \alpha \quad (11.43)$$

$$\psi_{1s} = \text{const} \cdot \ell^{-kr} \cdot \beta \quad (11.44)$$

Elektronun yükü və kütləsi kimi spini də sabit kəmiyyətdir. Spin bucaq momentinin qiyməti aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$M_s = \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)} = \text{const} \quad (11.45)$$

burada S – spin kvant ədədidir, $S = \frac{1}{2}$.

Elektronun öz oxu ətrafında iki mümkün istiqamətdə hərəkətinə uyğun olaraq onun xüsusi fırlanma momentinin vektorunun M_s maqnit sahəsinin istiqamətinə münasibətdə iki istiqaməti ola bilər. Bu istiqamətlər \vec{M}_s vektorunun maqnit sahəsinə proyeksiyasının M_{s_z} qiymətlərinə görə təyin olunur. M_{s_z} yalnız iki qiymət ala bilər.

$$M_{s_z} = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \quad (11.46)$$

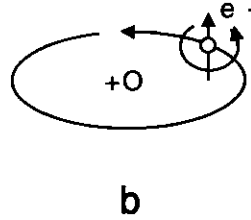
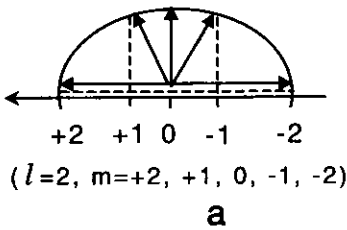
$\frac{h}{2\pi}$ vahidləri ilə ifadə etdikdə $M_{s_z} = \pm \frac{1}{2}$ olur. Elektronun spin fırlanma momentinin M_s istiqamətini və onun pro-

yeksiyasını M_{S_z} təyin edən $\pm \frac{1}{2}$ ədədinə spin kvant ədədi və ya elektronun spini deyilir və S hərfi ilə işarə olunur.

Elektronun spinini xarakterizə etmək üçün m_s kvant ədədindən istifadə edilir. m_s -ə maqnit spin ədədi də deyilir. S və m_s kvant ədədləri arasında münasibət l və m_l arasında olduğu kimidir. m_s -in qiyməti $-S$ -dən $+S$ -ə qədər dəyişir, $m_s = -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$. Spin bucaq momenti də fəzada kvantlanmışdır, yəni onun seçilmiş istiqamətə proyeksiyası (şəkil 11a) yalnız müəyyən qiymət ala bilər. Bu proyeksiyanın qiyməti spin kvant ədədi m_s ilə müəyyən olunur:

$$M_{S_z} = \frac{h}{2\pi} \cdot m_s \quad (11.47)$$

burada M_{S_z} - spin bucaq momentinin Z oxuna proyeksiyasıdır. Göründüyü kimi M_{S_z} yalnız iki qiymət alır.



Şəkil 11. a – elektronun spininin fəzada kvantlanması, b – elektronun spini.

Spin maqnit momentinin kvantlanması aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (11.48)$$

$$\mu_{S_z} = 2\mu_B \cdot m_s \quad (11.49)$$

burada μ_s -spin maqnit momenti, μ_{S_z} - spin maqnit momentinin proyeksiyasıdır. Bu ifadələr göstərir ki, hidrogen atomu-

nun maqnit momenti sıfıra bərabər deyildir. Hidrogen atomunu maqnit sahəsinə yerləşdirdikdə onun maqnit momenti sahəyə paralel və ona əks olan istiqamətə yönəlir. Buna görə də hidrogen atomu maqnit sahəsində meyil edir.

Elektronun spinə malik olmaq xassəsi kəşf edildikdən sonra məlum oldu ki, atomda elektronun bütün mümkün olan vəziyyətlərini dörd kvant ədədinin n , l , m_l , m_s köməyi ilə dəqiq xarakterizə etmək mümkündür. Onlardan üçü n , l , m_l elektronun enerjisi və elektron buludunu, dördüncüsü m_s elektronun spinə malik olmaq xassəsini müəyyən edir. M_s iki qiymətə malik olduğu üçün n , l , m_l kvant ədədlərinin hər bir dəstinə elektronun iki müxtəlif vəziyyəti uyğun gəlir: n , l , m_l , $+1/2$ və n , l , m_l , $-1/2$.

Atomda elektronun fərqli vəziyyətlərinin sayı mümkün olan atom orbitallarının sayından iki dəfə çoxdur. Belə ki, $2l+1$ atom orbitalı olan l – yarımsəviyyəsində elektronun $2(2l+1)$, n^2 atom orbitalı olan n – səviyyəsində isə $2n^2$ fərqli vəziyyəti olur. Yalnız spinə görə fərqlənən vəziyyətlərin enerjiləri bərabər olduğuna görə cırlaşmışlar. Beləliklə, dörd kvant ədədi ilə xarakterizə olunan elektronun baş kvant ədədinin verilmiş qiymətinə uyğun gələn $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi)$ hallarının sayı $2n^2$ ifadəsinə bərabər olur:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (11.50)$$

Belə təsəvvür etmək olar ki, verilmiş elektron buludunda elektron ya saat əqrəbi istiqamətində, ya da ona əks olan istiqamətdə hərəkət edir. Spinin müsbət və mənfi qiyməti onun istiqaməti ilə əlaqəlidir. Spin vektorial kəmiyyət olduğuna görə şərti olaraq yuxarıya \uparrow və aşağıya \downarrow istiqamətlənmiş oxlarla göstərilir.

Elektronun spini haqqında anlayış güclü maqnit sahəsində spektr xətlərinin şaxələnməsini izah etməyə imkan verdi. C.Ulenbek və S.Qaudsmit spin fərziyyəsinə əsaslanaraq

natrium atomunun spektrində D – xəttinin bir-birinə yaxın yerləşən iki xəttə (D_1 və D_2) ayrılmasının səbəbini izah etmişlər. Daha dəqiq hesablamalar göstərmişdir ki, verilmiş elektron buludunda spinləri müxtəlif olan elektronlar enerjilərinə görə az da olsa (enerji fərqi təxminən 0,00005 eV-a bərabərdir) fərqlənirlər. Spinlərlə əlaqədar olan enerji fərqi orbital cırlaşmasını aradan götürməklə spektrin təcrübədə müşahidə olunan incə quruluşunun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

C.Ulenbek və S.Gaudsmit göstərmişlər ki, elektronun daxili momenti (spini) s , orbital momenti l ilə toplanmaqla onu artır və ya azalda bilər. s və l -in toplanmasından tam moment j (yot) əmələ gəlir. s və l vektorlarının qarşılıqlı səmtlənmələrindən asılı olaraq tam moment $j=l+1/2$ və ya $j=l-1/2$ qiymətini alır. $l=0$ olduqda tam moment və spin üst-üstə düşürlər; $j=s=1/2$. $3s$ səviyyəsində şaxələnmə olmur, lakin orbital momenti $l=0$ olan $3p$ səviyyəsi iki səviyyəyə şaxələnir: $3p_{1/2}$ və $3p_{3/2}$. Bu səviyyələr enerjilərinə görə fərqlənirlər. Buna uyğun olaraq natrium atomunun spektrində bir D – xətti əvəzinə bir-birinə yaxın yerləşən iki xətt (D_1 və D_2) müşahidə olunur. D_1 xətti $3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ keçidinə, D_2 xətti isə $3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ keçidinə uyğun gəlir (termin yazılış qaydasına görə tam momentin j qiyməti termin işarəsinin sağında aşağıda yazılır).

Natrium atomunu maqnit sahəsinə yerləşdirdikdə tam momenti j olan hər bir səviyyə $2j + 1$ yarımşəviyyəyə şaxələnir. Beləliklə, $3p_{1/2}$ və $3s_{1/2}$ səviyyələrinin hər birindən iki, $3p_{3/2}$ səviyyəsindən isə dörd yarımşəviyyə əmələ gəlir. Yarımşəviyyələr bir-birindən maqnit kvant ədədinin m_l qiymətinə görə fərqlənirlər.

Spinin atomda fiziki proseslərə və atomun quruluşuna təsirini tam öyrənmək hələ də mümkün olmamışdır. Lakin spin kvant ədədi də digər kvant ədədləri n , l , m_l kimi riyazi

hesablamaların nəticəsi olmaqla təcrübi faktlara uyğun gəlidiyi üçün fiziki mahiyyəti ilə uzlaşmaması problem yaratmır.

2.3. ÇOXELEKTRONLU ATOMLARIN QURULUŞU

Çoxelektronlu atomlarda hər bir elektron yalnız müsbət yüklü nüvə ilə deyil, həmçinin digər elektronlarla da qarşılıqlı təsirdə olur. Elektronlararası qarşılıqlı təsirlər çoxelektronlu atomlarda elektronun vəziyyətini mürəkkəbləşdirdiyinə görə onun ehtimal olunan yerini və enerjisini təyin etmək çətinləşir. İki elektronu olan helium atomunda potensial enerji nüvənin elektronlarla və elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinə görə müəyyən olunur:

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \quad (11.51)$$

burada r_1 və r_2 birinci və ikinci elektronun nüvədən məsafəsidir; $\frac{2e^2}{r_1}$ və $\frac{2e^2}{r_2}$ elektronların nüvə ilə qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisidir; $\frac{e^2}{r_{12}}$ elektronların bir-birini itələməsinin potensial enerjisidir.

Potensial enerjinin bu qiyməti nəzərə alınmaqla helium atomu üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi yazılır:

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0 \quad (11.52)$$

burada ∇_1^2 və ∇_2^2 Laplas operatorudur, birinci və ikinci elektronun kinetik enerjisini ifadə edir.

Elektronlararası qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla çoxelektronlu atomlar üçün Şredinger tənliyi ümumi halda aşağıdakı kimi yazılır:

$$\sum_{i=1}^{i=N} \left[\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{ze^2}{r_i} - U_i \right) \psi \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0 \quad (11.53)$$

burada U_i – elektronun başqa elektronlar tərəfindən itələnmə enerjisi, r_i -elektronun nüvədən məsafəsi, i – elektronların sayıdır.

Çoxelektronlu atomlarda dalğa funksiyaları bir-birindən asılı olduğuna görə onları ayırmaq mümkün olmur. Buna görə də dəqiq nəticələr alınmır. Çoxelektronlu atom və həmçinin molekul sistemləri üçün Şredinger tənliyini yalnız onun dəqiq həllinə yaxın nəticələr almağa imkan verən yaxınlaşma üsullarının köməyi ilə həll etmək olur.

Yaxınlaşma üsullarının köməyi ilə alınan nəticələr göstərdi ki, çoxelektronluluq dalğa funksiyasının yalnız radius hissəsinə təsir edir, bucaq hissəsində elektron sıxlığının paylanmasında dəyişiklik yaratmır. Məlum olmuşdur ki, çoxelektronlu atomlarda hər bir elektronun vəziyyəti hidrogen atomunda olduğu kimi dörd kvant ədədi n , l , m_l , m_s ilə xarakterizə oluna bilər.

Çoxelektronlu atomlarda hər bir elektron digər elektronların yaratdığı maqnit sahəsində hərəkət edir. Buna görə də çoxelektronlu atomlarda baş kvant ədədinin verilmiş qiymətində əlavə kvant ədədinin qiyməti müxtəlif olan halların enerjisi xarici maqnit sahəsi olmadıqda belə bir-birindən müəyyən dərəcədə fərqlənirlər. Bu halı hidrogen atomuna aid etmək olmur, çünki protonun elektrona təsir edən maqnit sahəsi olduqca kiçikdir (protonun yaratdığı maqnit sahəsi Bor maqnitonundan üç dəfə kiçik olur). Çoxelektronlu atomlarda elektronun enerjisinin əlavə kvant ədədindən asılı olması onunla izah olunur ki, l orbitalin formasına və orbital daxilində elektron sıxlığının paylanmasına təsir göstərir. Xarakterinə görə müxtəlif olan orbitalların bu və ya digər dərəcədə nüvəyə yaxınlaşmaq meyli atomda ayrı-ayrı elektronların enerjisinin dəyişməsi ilə nəticələnir.

Çoxelektronlu atomlarda əlavə kvant ədədinin elektronun enerjisinə təsiri bir çox hallarda üstün olur. Belə ki, ns , $(n-1)d$ və $(n-2)f$ vəziyyətlərin enerjisi bir-birindən az fərqlənir və həmişə np enerji səviyyəsindən aşağıda yerləşirlər. Lakin ağır atomlarda bunun əksinə halın $(n-1)p < ns$ olması da mümkündür.

Çoxelektronlu atomlarda elektronun enerjisinə maqnit kvant ədədi və spin kvant ədədinin qiymətləri də təsir edir. Lakin xarici təsirlər olmadıqda m_l və m_s -in elektronun enerjisinə təsiri çox az olduğuna görə əksər hallarda nəzərə alınmır.

Hazırda çoxelektronlu sistemlərin öyrənilməsində tətbiq olunan və təcrübəyə yaxın nəticələr almağa imkan verən çoxlu sayda yaxınlaşma üsulları məlumdur. Burada kimyanın nəzəri problemlərinin həllində böyük əhəmiyyəti olan, molekulların quruluşu və xassələrinin izahında daha çox istifadə edilən yaxınlaşma üsullarından bəziləri (həyəcanlanma, ekranlaşma, Xartri – Fok, elektronların korrelyasiyası) haqqında məlumat verilir.

2.3.1. HƏYƏCANLANMA ÜSULU

Bu üsul ilk dəfə olaraq göy cisimləri mexanikasında cisimlərin dinamik hərəkətini öyrənərkən tətbiq olunmuşdur. Kvant mexanikasında stasionar və qeyri-stasionar halların tədqiqində istifadə edilir. Həyəcanlanma üsulunun kimyada kimyəvi rabitənin, kompleks birləşmələrin və s. öyrənilməsində rolu böyükdür. Xarici maqnit və ya elektrik sahəsinin təsirindən molekulların spektrində əmələ gələn dəyişikliklər həyəcanlanma üsulunun köməyi ilə təhlil olunur.

Həyəcanlanma üsulunu yaxınlaşmış həlli məlum olan sistemdən az fərqlənən sistem üçün Şredinger tənliyinin həllini tapmaq tələb olunan halda tətbiq etmək əlverişlidir. Belə halda enerji E və dalğa funksiyası ψ üçün tənliyin axtarılan həlli başlanğıc sistemin enerjisi E^0 və dalğa funksiyasının ψ^0 məlum qiymətləri vasitəsi ilə ifadə olunur. Burada belə təsəvvür olunur ki, tədqiq olunan sistem başlanğıc sistemin müəyyən qədər həyəcanlanmasından əmələ gəlir.

Helium atomu yaxınlaşma üsulları ilə hesablamaların yüksək dəqiqliklə aparılmasına və həmçinin bütün çoxelektronlu atomlar üçün eyni olan qanunauyğunluqların aydınlaşdırılmasına imkan verən ən sadə çoxelektronlu sistemdir. (II.52) tən-

liyi helium atomunun yalnız normal halını deyil, həyəcanlanmış halını da xarakterizə edir. Sıfır yaxınlaşmasında həyəcanlanmanı təsvir edən elektronlararası qarşılıqlı təsirlər $\frac{e^2}{r_{12}}$ nəzərə alınmır. Belə halda potensial enerji aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}$$

Sıfır yaxınlaşmasında (II.52) tənliyi aşağıdakı formanı alır:

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} \right) \psi = 0 \quad (\text{II.54})$$

Tam dalğa funksiyasını ψ^0 təkelektronlu dalğa funksiyalarının hasili kimi götürdükdə $\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$ tənliyin həlli nisbətən sadələşir, dəyişənləri asanlıqla ayırmaq mümkün olur. Elektronun enerjisi və dalğa funksiyasını hesablamaq üçün helium atomunun 1s – normal və 1s 2s – həyəcanlanmış hallarını götürmək əlverişlidir. s – orbitalı sferik simmetriyaya malik olduğu üçün hər iki elektronun dalğa funksiyası yalnız radiusdan asılı olur.

Sıfır yaxınlaşmasında helium atomunun enerjisi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0 \quad (\text{II.55})$$

burada E_1^0 birinci, E_2^0 isə ikinci elektronun enerjisidir. Hidrogen və ona oxşar ionların enerjisinə müvafiq olaraq

$E = -\frac{Z^2}{2n^2}$ helium atomunda hər bir elektronun enerjisini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$E_1^0 = -\frac{Z^2}{2n_1^2} \quad (\text{II.56})$$

$$E_2^0 = -\frac{z^2}{2n_2^2} \quad (II.57)$$

Bu ifadə ekvivalent elektronlar üçün doğrudur, lakin ümumi halda $E_1 \neq E_2$. II.55; II.56; II.57 tənlikləri əlaqələndirdikdə aşağıdakı ifadə alınır:

$$E^0 = -\frac{z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (II.58)$$

burada n-baş kvant ədədi, z-nüvənin yüküdür. Helium atomunun normal halı $1s^2$ üçün $n_1=n_2=1$ olduğunu nəzərə alsaq, tənlik aşağıdakı formanı alır:

$$E^0 = -z^2 \quad (II.59)$$

z-in qiymətini (helium atomu üçün $z=2$) bu ifadədə yazdıqda sıfır yaxınlaşmasında helium atomunun normal halının enerjisi alınır:

$$E^0 = -4a.e.v.$$

Atom enerji vahidi (a.e.v.) olaraq «xatri» götürülür. Bir atom enerji vahidi 27,2 elektronvolta bərabərdir. Enerjinin alınan qiymətini eV-la ifadə etsək, $E_{H_2} = -4 \cdot 27,2 = 108,8 eV$ olar. Lakin təcrübədə helium atomunun normal halının enerjisinin $-2,90$ a.e.v. olduğu müəyyən edilmişdir, yeni $E = -2,90 \cdot 27,2 = 78,88 eV$. Enerjinin həqiqi qiymətinə yaxın nəticə almaq üçün sıfır yaxınlaşmasından birinci, ikinci və s. yaxınlaşmalara keçilir.

Birinci yaxınlaşmada elektronlararası qarşılıqlı təsirlər e^2/r_{12} (həyəcanlandırıcı təsirlər) nəzərə alınır. Belə ki, sıfır yaxınlaşmasında alınan enerjiyə həyəcanlandırıcı təsirin enerjisi E' əlavə olunur:

$$E = E^0 + E' \quad (II.60)$$

Əlavə olunan enerjinin qiymətini $E' = \frac{5}{8} z$ tənlikdə yazdıqda helium atomunun normal halının enerjisini ifadə edən tənlik alınır:

$$E = -z^2 + \frac{5}{8}z \quad (\text{II.61})$$

z^2 və z -in qiymətini tənlikdə yazsaq, birinci yaxınlaşmada helium atomunun normal halının enerjisini alarıq:

$$E = -4 + \frac{5}{8} \cdot 2 = -2,75 \text{ a.e.v. və ya } 74,8 \text{ eV}$$

Helium atomunun normal halında $1s^2$ enerjinin müəyyən qiymətinə bir dalğa funksiyası uyğun gəlir:

$$\psi^0(1s^2) = (1s)_1, (1s)_2 \quad (\text{II.62})$$

$$(1s)_1 = \frac{z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-zr_1} \quad (\text{II.63})$$

$$(1s)_2 = \frac{z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-zr_2} \quad (\text{II.64})$$

Belə hal cırlaşmamışdır. Helium atomunun həyəcanlanmış səviyyəsi $1s 2s$ sıfır yaxınlaşmasında cırlaşmışdır.

$(1s)_1$ və $(2s)_2$ üçün hər iki funksiya yalnız r_1 və r_2 dəyişənlərindən asılı olur. r sonsuzluğa yaxınlaşdıqca onların hər ikisi sıfıra yaxınlaşır. $\psi^2 \cdot 4\pi r_1^2 dr_1$ və $\psi^2 \cdot 4\pi r_2^2 dr_2$ müvafiq olaraq birinci və ikinci elektronun sferik təbəqədə olma ehtimalını xarakterizə edir.

Helium atomunda elektronlara verilən 1 və 2 işarələri daimi deyil. Elektronlar fərqlənmədikləri üçün onların işarələri də dəyişə bilər, yəni $(1s)_1$ və $(2s)_2$ əvəzinə $(1s)_2$ və $(2s)_1$ də yazmaq olar. Bununla ikielektronlu atomda simmetriya və ümumi elektron buludunun paylanması pozulmur. Buna görə də həyəcanlanmış halda $\psi_1 = (1s)_1 (2s)_2$ funksiyasından başqa $\psi_2 = (1s)_2 (2s)_1$ funksiyasından da istifadə etmək mümkündür. Belə halda birinci elektron həyəcanlanmış, ikincisi normal vəziyyətdə olur. Hər iki funksiya və onların hər hansı xətti kombinasiyası dalğa tənliyinin həllidir:

$$\Psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 \quad (II.65)$$

c_1 və c_2 əmsalları ψ_1 və ψ_2 funksiyalarının tam funksiyada iştirakını əks etdirir.

Birinci və ikinci elektronun yerdəyişməsinə münasibətə görə funksiyalar simmetrik ψ_S və antisimmetrik ψ_A olurlar. ψ funksiyanın normallaşdığı, ψ_1 və ψ_2 funksiyalarının ortoqonallığını nəzərə almaqla simmetrik və antisimmetrik halların enerjisinə uyğun funksiyalar tapılır:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \quad (II.66)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \quad (II.67)$$

burada $\frac{1}{\sqrt{2}}$ normallaşdırıcı vuruqdur.

Simmetrik funksiya üç halda yüksək ehtimala malik olur. Bu halların ikisində elektronlardan biri nüvəyə yaxın, digəri isə uzaqda yerləşir. Üçüncü halda elektronların hər ikisi nüvəyə yaxın olur. Antisimmetrik funksiyanın yüksək ehtimalı yalnız iki halda mümkündür. Bu halların hər ikisində elektronlardan biri nüvəyə yaxın, digəri uzaqda yerləşir. Sıfır yaxınlaşmasında ψ_S və ψ_A eyni enerjiyə malik olan halı təsvir edirlər. Belə hal cırlaşmışdır. Sıfır yaxınlaşmasında sistemin simmetrik və ya antisimmetrik vəziyyətdə olması ehtimalı bərabərdir. Bu xüsusi tip cırlaşma mübadilə cırlaşması adlanır. Belə cırlaşma yalnız bir neçə elektronu olan sistemlərdə ola bilər.

Həyəcanlanma cırlaşmanı aradan götürür və belə halda dalğa funksiyaları ψ_S və ψ_A müxtəlif enerjiyə malik olan vəziyyətləri təsvir edirlər. Simmetrik funksiya ψ_S ilə xarakterizə olunan halda həyəcanlanmış helium atomunun 1s və 2s orbitallarında elektronlar antiparalel 1s \uparrow 2s \downarrow yerləşirlər. Belə halda spinlərin cəmi sıfıra bərabər olur:

$$\sum s = +\frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

Atom spektrində xətlər tək-tək yerləşirlər, yəni şaxələnmə vermirlər. Helium atomunun bu halı sinqlet adlanır.

Antisimmetrik funksiya ilə xarakterizə olunan halda elektronlar 1s və 2s orbitallarında paralel $1s \uparrow 2s \uparrow$ yerləşirlər. Spinlərin cəmi birə bərabər olur:

$$\sum s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

Atom spektrində xətlərin hər biri üç xəttə şaxələnir. Belə hal triplet adlanır. Elektronlararası qarşılıqlı təsirlər olmadıqda helium atomunda sinqlet və triplet vəziyyətlərin ümumi enerjisi $5E_H$ -a bərabər olur. Sinqlet və triplet vəziyyətin ümumi enerjisi 1s vəziyyətinin enerjisi ($E = -4E_H$) ilə 2s vəziyyətinin enerjisinin (E_H) cəminə bərabərdir:

$$E = -4E_H + (-E_H) = -5E_H \quad (II.68)$$

burada E_H hidrogenəoxşar ionun ən aşağı enerjisidir.

$$E_H = \frac{1}{2} \text{ a.e.v.}$$

2.3.2. EKTRANLAŞMA ÜSULU

Bu üsul Amerika alimi Con Klark Sleyter tərəfindən verilmişdir. Sleyter üsulu nüvənin effektiv yükü anlayışına əsaslanır. Effektiv yük nüvənin həqiqi yükünün daxili səviyyələrin elektronları tərəfindən ekranlaşmasından kənara çıxan hissəsidir. Effektiv yükün (Z_{eff}) qiyməti nüvənin həqiqi yükündən (Z) az olur. Hidrogen atomunda nüvə tam yükü ilə yalnız bir elektrona təsir edir. Çoxelektronlu atomlarda isə nüvənin xarici enerji səviyyəsində yerləşən elektronlara təsiri daxili səviyyələrin elektronları tərəfindən ekranlaşmaqla zəifləyir. Nüvənin xarici elektronlara təsirinin azalması atomun bir çox

xassələrinə (atom radiusu, ionlaşma enerjisi və s.) təsir göstərir. Hər bir element atomu üçün nüvənin effektiv yükü $Z_{\text{eff.}}=Z-S$ ilə ifadə olunur. S - ekranlaşma sabiti adlanır. Atomda hər bir elektronun başqa elektronlar tərəfindən ekranlaşmasını xarakterizə edir: $S=Z-Z_{\text{eff.}}$.

Sleyter ekranlaşma sabitini hesablamaq üçün sadə qaydalar təklif etmiş və onları variasiya üsulu ilə əsaslandırılmışdır. Birinci qaydaya görə baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan s-və p- orbitalları birlikdə qruplaşdırılır, d- və f- orbitalları isə ayrılıqda götürülür:

1s 2s2p 3s3p 3d 4s4p 4d 4f və s.

İkinci qaydaya görə hər bir elektron üçün ekranlaşma sabiti təyin olunarkən aşağıdakı şərtlər nəzərə alınmalıdır:

- 1) ekranlaşma sabiti təyin olunan elektronla eyni qrupda yerləşən hər bir elektronun ekranlaşdırıcı təsiri 0,35-ə bərabər olur.
- 2) tədqiq olunan elektronun yerləşdiyi n- səviyyədən daxildə, n-1 səviyyədə yerləşən sp- qrupu elektronlarının hər birinin ekranlaşdırıcı təsiri 0,85, n-1 səviyyədən daxildə isə 1 götürülür;
- 3) d- və f- elektronlarının hər birinin ekranlaşdırıcı təsiri 1-ə bərabərdir;
- 4) daxili səviyyələrdə yerləşən bütün elektronların ekranlaşdırıcı təsiri 1-ə bərabər olur;
- 5) tədqiq olunan elektrondan uzaqda yerləşən elektronlar ekranlaşma yaratmırlar.

Aşağıda bəzi elementlərin valent elektronları üçün nüvənin effektiv yükünün hesablanması verilir:

$${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1 Z_{\text{eff.}} = Z - S = 3 - (2 \cdot 0,85) = 1,3$$

$${}_4\text{Be } 1s^2 2s^2 Z_{\text{eff.}} = 4 - (1 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = 1,95$$

$${}_5\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1 Z_{\text{eff.}} = 5 - (2 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = 2,6$$

$${}_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6 Z_{\text{eff.}} = 10 - (7 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = 5,85$$

Göstərilən qaydalar kvant kimyasında geniş istifadə olunur. 1s- qrupuna aid olan helium atomunda hər iki elektron 1s-orbitalında yerləşir, ekvivalentdirlər. Sıxlığın paylanma ehtimalı göstərir ki, elektronun nüvənin yaxınlığında olma ehtimalı həmişə sıfırdan fərqlənir. Zamanın müəyyən anında elektronlardan biri nüvə ilə digər elektron arasında olur. Elektronların belə yerdəyişməsi onların bir-birini ekranlaşdırması ilə nəticələnir. Variasiya üsuluna görə helium atomunda elektronların bir-birini nüvədən ekranlaşdırması aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\bar{Z}_{\min} = Z_{\text{eff.}} = Z - \frac{5}{16} \quad (\text{II.69})$$

burada $S = \frac{5}{16} = 0,3$ bir elektronun digərini ekranlaşdırması,

\bar{Z}_{\min} - Z-in dəyişən qiymətidir.

Ekranlaşma üsulu istənilən hər hansı atomun enerjisini və dalğa funksiyasını hesablamağa imkan verir. Sleyter üsulunda elektronlararası qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmır, belə təsəvvür olunur ki, tədqiq olunan elektron nüvənin effektiv yükünün yaratdığı mərkəzi sahədə hərəkət edir, qalan elektronlar isə onu nüvədən ekranlaşdırırlar. Dalğa tənliyinə yalnız tədqiq olunan elektronun koordinatları daxil edilir. Ekranlaşma üsulunu tətbiq etməklə çoxelektronlu atomlar üçün Şredinger tənliyini həll etdikdə alınan nəticələr hidrogen atomu üçün alınan nəticələrə yaxın olur, çünki effektiv yük daxil etdikdə dalğa funksiyasının yalnız radius hissəsi dəyişir.

Variasiya və həyəcanlanma üsullarını tətbiq etdikdə ekranlaşmanı xarakterizə edən tənlik alınır:

$$E = -Z_{\text{eff.}}^2 = -(Z - S)^2 \quad (\text{II.70})$$

Helium atomu üçün Z-in ($Z=2$) və S-in ($S=0,3$) qiymətlərini tənlikdə yazdıqda $E=-2,89$ a.e.v. və ya $E=-78,03$ eV olur. Göründüyü kimi Sleyter üsulu ilə helium atomunun normalı üçün alınan nəticə təcrübəyə ($-2,90$ a.e.v.) daha çox yaxındır.

2.3.3. XARTRİ - FOK ÜSULU

İngilis alimi Duqlas Xartri Şredinger tənliyini çoxelektronlu atomlara tətbiq etmək üçün elektronlararası qarşılıqlı təsirləri nəzərə almadan tam dalğa funksiyasını birelektronlu dalğa funksiyalarının hasili şəklində göstərməyi təklif etmişdir. Xartri üsuluna görə hər bir elektron nüvənin və digər elektronların yaratdığı potensial sahədə hərəkət edir. Xartri 1928-ci ildə orta effektiv potensial ideyasına əsaslanaraq çoxelektronlu sistemlər üçün tənlik vermişdir. Xartri tənliyi ümumi halda aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \psi_i + U_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (II.71)$$

$$\text{burada } U_i = -\frac{ze^2}{r_i} + \int \frac{|\psi_j|^2 |e^2|}{r_{ij}} dv_j$$

i və j elektronların sayıdır, helium atomu üçün müvafiq olaraq bir və ya iki qiymət ala bilər: $l=1$ olarsa, $j=2$ olar və ya əksinə. ψ_i – birelektronlu dalğa funksiyası, E_i – birelektronlu orbitalın enerjisi, U_i – potensial enerjidir. Potensial enerjinin birinci hissəsi $(-\frac{ze^2}{r_i})$ i – elektronun nüvə ilə kulon qarşılıqlı təsirini,

ikinci hissəsi $(\int \frac{|\psi_j|^2 |e^2|}{r_{ij}} dv_j)$ digər elektronun (j) koordinatın-

dan asılı olub, i – elektronun j – elektronu ilə bütün koordinatlarda qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisinin orta qiymətini xarakterizə edir. Buradan belə nəticə çıxır ki, i – elektron j – elektronun və nüvənin yaratdığı effektiv kulon sahəsində hərəkət edir.

Xartri tənliyində dalğa funksiyasının simmetriyası nəzərə alınmamışdır. Sonralar (1930) rus alimi Aleksandr Fok variasiya prinsipinə əsaslanaraq Pauli prinsipinin nəzərə alınması üçün çoxelektronlu atomun tam dalğa funksiyasını birelek-

tronlu dalğa funksiyalarının sadə hasili kimi deyil, başlanğıcda aşağıdakı formada göstərməyi təklif etmişdir:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\psi_1(2)\dots\psi_1(N) \\ \psi_2(1)\psi_2(2)\dots\psi_2(N) \\ \dots \\ \psi_N(1)\psi_N(2)\dots\psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (11.72)$$

Bu ifadə Sleyter determinanti adlanır. Çoxelektronlu funksiyaları determinant şəklində yazdıqda antisimetriya prinsipi təmin olunur. Determinantın hər bir elementi elektronlardan birinin funksiyasıdır.

Antisimetriya prinsipinə əsaslanan Xartri-Fok tənliyini həll etmək olduqca mürəkkəb hesablamalar aparmağı tələb edir. Belə hesablamaları yalnız təkmilləşmiş elektron hesablama maşınlarının köməyi ilə həyata keçirmək mümkündür. Xartri – Fok üsulu ilə aparılan hesablamalar birelektronlu dalğa funksiyasına əsaslanır. Çoxelektronlu atomda bir elektron üçün dalğa tənliyi həll edilməklə təkmilləşmiş funksiya tapılır. Sonra bu funksiya ikinci elektronun təkmilləşmiş funksiyasının hesablanmasında istifadə olunur. Bu qayda üzrə funksiyanın hesablanması n-ci elektrona qədər davam etdirilir. Bu əməliyyatlar təkrar olunmaqla ikinci təkmilləşmiş funksiya tapılır. Üçüncü, dördüncü... n-ci dəfə təkrar etməklə təkmilləşmiş funksiyalar arasında fərq aradan götürülür. Ardıcıl hesablamalardan yaxınlaşmış nəticə alınır ki, bu da tənliyin öz-özünə razılaşmış həlli olur. Buna görə də Xartri üsulu öz-özünə razılaşmış sahə üsulu adlanır.

Başlanğıc funksiyasının hansı formada götürülməyindən asılı olmayaraq Xartri üsulu ilə eyni nəticələr alınır. Hesablamaların mürəkkəbliyinə baxmayaraq Xartri üsulu daha dəqiq nəticələr almağa imkan verdiyi üçün onun təkmilləşmiş formalarından hazırda atom və molekul sistemlərinin öyrənilməsində geniş istifadə olunur. Xartri üsulu ilə helium atomunun normal halı üçün alınan enerjinin qiyməti $E = -2,86$ a.e.v. təcrübədə alınan nəticədən ($-2,90$ a.e.v.) $0,04$ a.e.v. qədər fərqlənir.

2.3.4. ELEKTRONLARIN KORRELYASIYASI

Çoxelektronlu atom və molekul sistemlərinin öyrənilməsində elektronların korrelyasiyasının nəzərə alınması aparılan hesablamaların nəticələrinin təcrübədə alınan məlumatlara daha çox yaxınlaşmasına kömək edir. Korrelyasiya müqayisə olunan hissəciklərin (məsələn, elektronların) qarşılıqlı münasibəti, bir-birindən asılılığıdır. Məsələn, spinləri müxtəlif olan iki elektron bir-birinə yaxınlaşır, spinləri eyni olan iki elektron isə bir-birindən uzaqlaşır. Buna spinə görə korrelyasiya deyilir. Elektronlar mənfə yükləndiklərinə görə bir-birini itələyirlər. Bu effekt yüklərin korrelyasiyası adlanır. Spinlərin və yüklərin korrelyasiya effektlərinin kombinasiyasına elektronların korrelyasiyası deyilir.

Singlet halında elektronlar bir-birinə yaxın yerləşdiklərinə görə elektronlararası itələmə enerjisi böyük olur. Lakin triplet halında elektronlar arasında məsafə böyük olduğuna görə itələmə enerjisi az olur. Bu onu göstərir ki, elektronların spinləri eyni olan halda triplet vəziyyəti davamlı olacaqdır.

Dalğa funksiyasının təyində elektronların korrelyasiyasının nəzərə alınmasının əhəmiyyətini nəzərdən keçirək. Dalğa funksiyasının fiziki mahiyyətinin təhlilindən belə nəticə çıxır ki, birinci elektronun aşkar olunma ehtimalı $|\psi_1^2|$ -na, ikincinin $|\psi_2^2|$ -na, birinci və ikincinin eyni zamanda aşkar olunma ehtimalı isə $|\psi^2|$ -na mütənəsbidir. $\psi = \psi_1 \psi_2$ olduğunu nəzərə alsaq aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$|\psi^2| = |\psi_1^2| |\psi_2^2| \quad (\text{II. 73})$$

Tam dalğa funksiyası iki funksiyanın hasili kimi $(\psi_1 \psi_2)$ verildikdə elektronlardan hər birinin hərəkətinin digərindən asılı olmadığını ehtimal etmək olar. Belə hal hesablamalarda yaxşı nəticələr almağa imkan verir. Lakin, əgər elektronların korrelyasiyası onların bir-birinə az hallarda yaxın olmalarını ifadə edərsə, onda onlar arasında kulon itələmə qüvvələri və

enerji azala bilər. Əgər dalğa funksiyasına tərkibində elektronlararası məsafə (r_{12}) olan üzvlər daxil edilərsə, onda korrelyasiyanı nəzərə almaq olar. Xilleraasın belə funksiyadan istifadə etməklə apardığı hesablamalardan aldığı nəticələrə görə tam enerjinin qiyməti $-2,891$ a.e.v. olmuşdur. Bu qiymət təcrübədə alınan nəticədən yalnız $0,3\%$ fərqlənir. Buradan belə nəticə çıxır ki, korrelyasiya olunan funksiya korrelyasiya olunmayan funksiya ilə müqayisədə elektronun yaxın məsafədə olma ehtimalının azalmasını əks etdirir və əksinə, bir elektronun digərindən uzaq məsafədə olma ehtimalını artırır. Korrelyasiya qarşılıqlı təsirdə olan elektronların hərəkətini sinxronlaşdırır (vaxt etibarilə uyğunluq yaradır).

Korrelyasiyanın parametrlər çoxluğunda $h(r_1-r_2)^2$ (burada $h = \frac{e^2}{r_{12}}$) nəzərə alınması helium atomunun normal halının enerjisini təcrübə ilə üst-üstə düşən dəqiqliklə hesablamağa imkan verir.

Korrelyasiyanın heliuma oxşar iona H^- tətbiqi onun davamlı olduğunu sübut etməyə imkan vermişdir. Belə ki, korrelyasiya daxil etmədən aparılan hesablamalarda ionlaşma enerjisi mənfi qiymət aldığına görə H^- davamsız ion kimi qəbul edilirdi. Xilleraas korrelyasiyanı nəzərə almaqla apardığı hesablamalarda ionlaşma enerjisinin müsbət qiymətini almış və H^- ionunun davamlı olduğunu sübut etmişdir.

2.4. ÇOXELEKTRONLU ATOMLARDA ELEKTRONLARIN PAYLANMASININ ƏSAS PRİNSİPLƏRİ

Bor və onun ardıcılılarının irəli sürdükləri nəzəriyyələri çoxelektronlu atomlara tətbiq etmək mümkün olmadı. Bu nəzəriyyələr yalnız hidrogen atomunda elektronun vəziyyətini xarakterizə etməyə imkan verirdi. Buna baxmayaraq çoxelektronlu atomlarda elektron quruluşunun sxemləri qurularəkən Borun təklif etdiyi formal atom modelinə istinad edilirdi. 20-ci

illərin (XX əsr) əvvəllərində atomda elektronların səviyyə və ya yarımşəviyyələrdə paylanılmasının ardıcılığı kimya və spektroskopiya sahəsində artıq məlum olan faktlara uyğun olaraq dövrü sistemin quruluşuna əsasən müəyyən olunurdu. Lakin alınan nəticələr çoxelektronlu atomlarda elektronların paylanmasının həqiqi ardıcılığını əks etdirmirdi. Atomun quruluşunun öyrənilməsi göstərdi ki, yalnız nüvəsinin yükü +1-dən +18-ə qədər olan atomlarda səviyyələrin elektronlarla dolması həqiqi ardıcılığa uyğun olur, nüvəsinin yükü böyük olan atomlarda isə bu qanunauyğunluq pozulur. Məsələn, nüvəsinin yükü +19 olan kaliyum atomunda elektron 3d – orbitalı əvəzinə 4s orbitalını tutur.

Çoxelektronlu atomlarda elektron konfigurasiyasının formalaşmasının ardıcılığını izah edən üsulların tapılması mühüm problemlərdən sayılırdı. Təcrübi üsullardan ən əhəmiyyətli sayılan atom spektrlərinin imkanları da qoyulan məsələnin həllində məhdud olmuşdur. Atom spektrlərinin köməyi ilə elektronların vəziyyətinə dair alınan məlumatlar (enerji, dalğa uzunluğu və s.) onların aid olduqları səviyyə və ya yarımşəviyyəni müəyyən etməyə imkan verir. Lakin təcrübədə yalnız yüngül atomların spektrini izah etmək mümkün olmuşdur. Ağır atomların bütün elektronlarının spektrini almaq üçün hidrogenə oxşar hal alınana qədər onlardan çoxlu sayda elektronları kənar etmək tələb olunur ki, bu da mümkün deyildir. Belə atomların yalnız xarici elektronlarının spektrini almaq olur.

20-ci illərin II yarısında (XX əsr) atomun quruluşu problemlərinin həlli sahəsində yeni təsəvvürlər yarandı və kvant mexanikası əsasında inkişaf etdi. Şredinger tənliyini çoxelektronlu atomlara tətbiq etməyə imkan verən yaxınlaşma üsulları tapıldı. Riyazi olaraq çoxelektronlu atomlarda elektronların vəziyyətini xarakterizə edən parametrləri və onların səviyyə və ya yarımşəviyyələrdə yerləşmə ardıcılığını təyin etmək mümkün oldu.

Atom spektrləri və ionlaşma enerjisinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, enerji səviyyələrinin nisbi sırası atom nüvəsinin

burada $E_D(A-B)$ – AB molekulunun, $E_D(A-A)$ – A_2 molekulunun, $E_D(B-B)$ – B_2 molekulunun dissosiasiya enerjisidir. Δ -rabitənin ion xarakterinin ölçüsüdür. A–A və B–B rabitələrinin enerjisi bir-birindən az fərqlənən hallarda A–B rabitəsinin enerjisi onların orta ədədi qiymətlərinə görə hesablanır:

$$E_D(A-B) = \frac{E_D(A-A) + E_D(B-B)}{2} + \Delta AB$$

A-A və B-B rabitələri kəskin fərqləndikdə onların orta həndəsi qiymətlərindən istifadə olunur:

$$E_D(A-B) = \sqrt{E_D(A-A) \cdot E_D(B-B)} + \Delta AB \quad (II.95)$$

Polinq ikiatomlu molekullarda kimyəvi elementlərin nisbi elektromənfilikləri arasındakı fərqi aşağıdakı tənliklə ifadə etməyi təklif etmişdir:

$$\Delta AB = 23,06(X_A - X_B)^2 \quad (II.96)$$

Buradan aşağıdakı ifadə alınır:

$$|X_A - X_B| = 0,208\sqrt{\Delta_{AB}} = \sqrt{\frac{\Delta_{AB}}{23,06}} eV$$

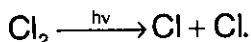
burada X_A və X_B müvafiq olaraq A və B atomlarının elektromənfilikləridir.

Polinq ikiatomlu molekulların termodinamik məlumatlarından istifadə etməklə elementlərin nisbi elektromənfilikləri arasındakı fərqi hesablamış və elektromənfilik şkalası tərtib etmişdir.

Rabitə enerjisi məlum olan ikiatomlu molekullarda elementlərin nisbi elektromənfiliklərinin fərqi tapmaq üçün (II.95) və (II.96) tənliklərindən istifadə olunur. Məsələn, hidrogen-xlorid molekulunda elektromənfiliklərin fərqi hidrogen, xlor və hidrogen-xlorid molekullarının rabitə enerjilərinə görə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$E_D(H-Cl) = 102 \text{ kkal}, E_D(H-H) = 103 \text{ kkal}, E_D(Cl-Cl) = 57 \text{ kkal}$$

molekulunun elektronların itələmə qüvvəsinin təsirindən asan parçalanmasıdır: $F_2 \rightarrow F + F$. Xlor molekulunda isə p- və d- orbitalları arasında mövcud olan elektron keçidi atomlararası rabitəni (Cl–Cl) möhkəmləndirir. Buna görə də xlor molekulunun atomlara parçalanması enerji sərf etməyi tələb edir:



Mənfi yüklü iona ikinci, üçüncü və s. elektronun birləşməsi üçün böyük enerji tələb olunur. Belə halda elektrona hərislik mənfi qiymət alır. Məsələn, mənfi bir yüklü oksigen ionuna bir elektronun birləşməsi üçün 7,3 eV enerji sərf olunmalıdır:



Elektrona hərislik elementin kimyəvi aktivliyini xarakterizə edir. Elektronla hərisliyi kəskin fərqlənən atomlar arasında kimyəvi qarşılıqlı təsirlərin sürəti böyük olur.

2.9.4. ELEKTROMƏNFİLİK

İonlaşma enerjisi və elektrona hərislik atomun müəyyən şəraitdə elektron almaq və ya vermək qabiliyyətini xarakterizə edir. Lakin bu xassələr qaz halı üçün xarakterik olduğuna görə onlardan istifadə etmək məhdudlaşır. Amerika alimi Laynus Polinq 1932-ci ildə kimyəvi elementlərin xassələrini xarakterizə etmək üçün elektromənfilik anlayışını təklif etmişdir. Polinqə görə elektromənfilik molekulda atomun onu başqa atomlarla birləşdirən elektronları özünə cəzb etmək xassəsidir.

Polinq təcrübi faktlara əsaslanaraq heteropolyar AB molekulunun rabitə enerjisinin homeopolyar A_2 və B_2 molekullarının rabitə enerjisinə görə təyin etməyin mümkünlüyünü müəyyən etmişdir. Ümumi halda AB molekulunun dissosiasiya enerjisi A_2 və B_2 molekullarının dissosiasiya enerjilərinin cəminin yarısından böyük olmalıdır. Bu enerjilər arasındakı fərq Δ ilə işarə olunur və aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$\Delta = E_D(A - B) - \frac{E_D(A - A) + E_D(B - B)}{2} \quad (II.94)$$

Elektrona hərislik atomun elektron quruluşundan və nüvənin effektiv yükündən asılı olaraq dəyişir. Dövrərdə halogenlərə doğru effektiv yük artdıqca, elektronun atom orbitalına daxil olması asanlaşır. Buna görə də halogenlərdə elektrona hərislik yüksək olur:

Element. . .	F	Cl	Br	I
F, eV . . .	3,62	3,82	3,54	3,24

Buradan göründüyü kimi qrup daxilində elektrona hərisliyin qiyməti yuxarıdan aşağıya doğru azalır. Lakin atomların elektron quruluşu ilə əlaqədar olaraq bəzi hallarda dövrlər və qruplarda elektrona hərisliyin dəyişməsində ardıcılığın pozulması müşahidə olunur. VII A qrupunda flüorla müqayisədə xlorun elektrona hərisliyi sıçrayışla artır. Beşinci cədvəldə ikinci və üçüncü dövrlərin elementlərinin $X + e^- = X^-$ reaksiyaları üçün elektrona hərisliyin qiymətləri verilir. III dövrün elementlərində elektrona hərisliyin yüksək qiyməti onların atomlarında d – yarım səviyyəsinin olması ilə əlaqədardır. Bu elementlərdə elektron sıxlığının d – orbitalına doğru çəkilməsi atoma birləşən əlavə elektronu möhkəm saxlamağa şərait yaradır. İkinci dövrün elementlərində elektrona hərisliyin azalması onların atom radiuslarının kiçik olması ilə izah olunur. Belə ki, soldan sağa doğru atomun kiçik həcmində toplanan elektron sıxlığı böyük itələmə qüvvəsinə malik olur.

Cədvəl 5.

İkinci və üçüncü dövrlərin elementlərinin elektrona hərisliyi

II dövr	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
F, eV	0,54	0	0,3	1,13	0,2	1,48	3,62	0
III dövr	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
F, eV	0,74	0	0,4	1,90	0,8	2,07	3,82	0

Elektrona hərislik atomların oksidləşdirici xassəsini izah etməyə imkan verir. Elektrona hərisliyi böyük olan atomlar və bəsit maddələr güclü oksidləşdiricilərdir. Lakin bəsit maddələrin quruluş xüsusiyyəti və rabitənin xarakteri bəzi hallarda göstərilən qaydanı pozur. Məsələn, flüor molekulunun elektrona hərisliyinin qiyməti kiçik olmasına baxmayaraq, xlor molekuluna nisbətən güclü oksidləşdiricidir. Buna səbəb flüor

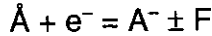
Təsirsiz qazların ionlaşma enerjisinin yüksək olması onlarda $1s^2$ və ns^2np^6 elektron konfigurasiyalarının olması ilə izah olunur:

Element...	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$I_1, eV.....$	24,56	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75

İonlaşma enerjisinin qrafik təsvirində (şəkil 16) dövriliyi ifadə edən əyrilərin maksimumlarında təsirsiz qazlar, minimumlarında qələvi metallar yerləşir. Təsirsiz qazlarda qrupun daxilində elektron təbəqələrinin sayı artdıqca ionlaşma enerjisi azalır.

2.9.3. ELEKTRONA HƏRİSLİK

Neytral atoma elektron birləşdikdə ayrılan və ya udulan enerjinin miqdarına elektrona hərislik (EH) deyilir. Elektrona hərislik aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



burada F – elektrona hərislikdir. İonlaşma prosesində enerjinin ayrılmasından və udulmasından asılı olaraq elektrona hərislik müsbət və ya mənfi qiymət alır. Elektrona hərislik kC/mol və ya eV/mol ilə ölçülür.

Elektrona hərislik atomun dövrü dəyişən xassəsidir. Dövrəldə elementin sıra nömrəsi artdıqca soldan sağa doğru elektrona hərislik artır. Xarici energetik səviyyəsi tamamlanan təsirsiz qazlar ns^2np^6 və ikinci qrupun əsas yarımqrup elementləri ns^2 elektrona hərisliyə malik olurlar. Bu elementlərin atomlarına birləşən elektron daha yüksək orbitalda (np və ya $(n+1)s$) yerləşdiyi üçün nüvə ilə rəbətəsi zəif olur.

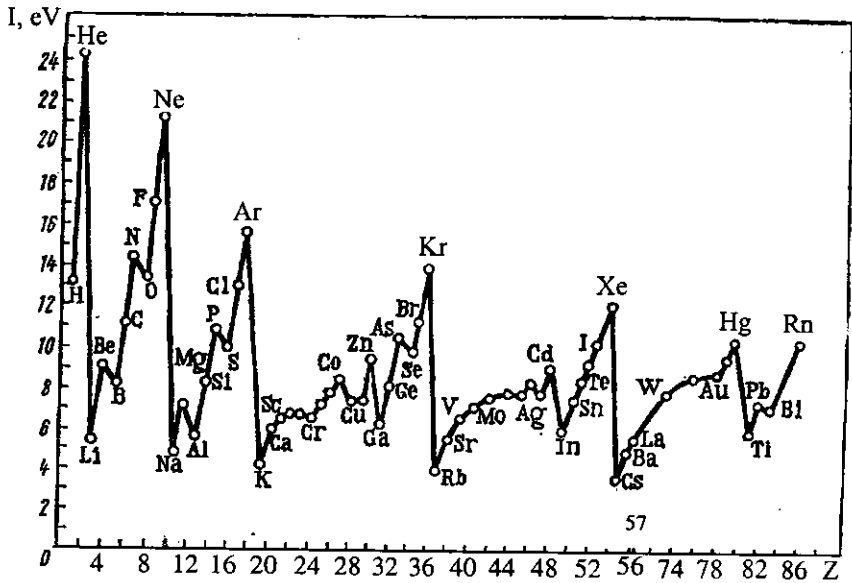
Energetik yarımsəviyyəsi yarıya qədər tamamlanan atomların (N, P) elektrona hərisliyi kiçik qiymət alır. Atoma əlavə olunan elektronun yarıya qədər dolmuş orbitallarından birində yerləşməsi elektronlar arasında güclü qarşılıqlı təsirlərin olması ilə xarakterizə olunduğu üçün Hund qaydasına görə əlverişli sayılır.

Halogenlər dövrü sistemdə yüksək elektrona hərisliyə malik olmaları ilə fərqlənirlər. Bu xüsusiyyət onlarda tamamlanmağa yaxın olan ns^2np^5 elektron konfigurasiyasının olması ilə əlaqədardır. Halogen atomuna bir elektron birləşdikdə np – orbitalı tamamlanır və atomun xarici enerji səviyyəsində səkkiz elektronlu davamlı hal yaranır.

arxasına nüfuz etməklə nüvə ilə möhkəm rabitə yaradır və buna görə də ionlaşma enerjisi artır.

Birinci və ikinci qrupun əsas yarımqrupları ilə əlavə yarımqruplarının elementləri arasında kəskin fərqi mövcud olması d- elementlərində ns- elektronlarının daxilə nüfuz etməsi ilə izah olunur. Mis və sink yarımqrupları elementlərinin ionlaşma enerjisi müvafiq qrupların əsas yarımqruplarının elementlərinin ionlaşma enerjisindən böyük olur. Dördüncü və altıncı dövrlərin d- elementlərinin Zr–Hf, Nb–Ta, Te–Re, Ru–Os, Ag–Au, Cd–Hg xassələrinin bir-birinə yaxın olması da ns – elektronlarının nüvəyə yaxın olan səviyyəyə nüfuz etməsi ilə əlaqədardır.

Atomların elektron quruluşu ilə onların ionlaşma enerjisinin müqayisəsi göstərir ki, valent təbəqəsində $1s^2, ns^2 np^6, ns^2 np^6 nd^{10}$ və həmçinin $ns^2 np^3, ns^2 np^6 nd^5$ elektron qruplaşmaları olan atomlarda ionlaşma enerjisinin qiyməti böyük olur. Bu hal atom orbitallarının elektronlarla tam və ya yarıya qədər dolmuş halda olması prinsipini təsdiq edir.



Şəkil 16. Atomların birinci ionlaşma enerjisinin elementin sıra nömrəsindən asılılığı.

səviyyədə yerləşən ns^1 – elektronunun nüvə ilə rəbitəsi zəifləyir. Nüvə ilə xarici elektronların rəbitəsinə təsir edən mühüm faktorlardan biri də ekranlaşma effektidir. Ekranlaşma effekti atomlarda nüvənin yükünün xarici təbəqənin elektronlarına təsirinin zəifləməsi ilə ölçülür. Energetik səviyələrin sayı artdıqca ekranlaşma effekti artır və elektronların nüvəyə cəzb olunması zəifləyir. Qələvi metallarda ns^1 – elektronları təsirsiz qazların elektron konfigurasiyasına malik olan $n-1$ səviyyəsinin $ns^2 np^6$ – elektronlarının güclü ekranlaşdırıcı təsirinə məruz qalır. Buna görə də qələvi metalların ionlaşma enerjisi I_1 yuxarıdan aşağıya doğru ardıcıl olaraq azalır:

Element...	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
I_1 , eV.....	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,83

İonlaşma enerjisinin göstərilən ardıcılıqla dəyişməsinə dövrü sistemin digər qruplarında da gözləmək olar, lakin atomların elektron quruluşunun xüsusiyyətləri ilə əlaqəli olan faktorların təsiri dövrlərdə olduğu kimi qruplarda da təzahür edir. Atomlarda nüvənin yükünü zəif ekranlaşdıran $(n-1)d$ və xüsusilə də, $(n-2)f$ - elektronları olduqda effektiv yük artır, radius kiçilir. Buna görə də birinci ionlaşma enerjisinin artması müşahidə olunur. Məsələn, III A qrupunun elementlərində göstərilən səbəblərdən ionlaşma enerjisinin artması ümumi qanunauyğunluğu pozur.

Dövrələrdə və qruplarda ionlaşma enerjisinin ardıcılığına təsir edən faktorlardan biri də xarici səviyyənin elektronlarının daxilə nüfuz etməsidir. Baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan yarımsəviyələrdə elektronların daxilə nüfuzu $s > p > d > f$ sırası ilə azalır. Baş kvant ədədinin qiyməti artdıqca ns – elektronlarının nüvəyə yaxın səviyələrə nüfuz etmək ehtimalı artır. s - elektronları özündən əvvəl yerləşən p - və ya d - elektronlarının arxasına nüfuz edə bilər. ns – elektronlarını p - və d - elektronları zəif ekranlaşdırır. ns – elektronlarının sıxlığının çox hissəsi nüvənin yaxınlığında olur. Məsələn, dövrlərdə s - elementlərindən sonra gələn birinci d - elementlərində ns - elektronları tamamlanmaqda olan d - orbitallarının

hal yaradır. Bor atomunda 2p- elektronları tamamlanmış $2s^2$ -yarımşəviyyəsinin elektronları tərəfindən zəif ekranlaşır.

Azot atomunda ($2s^2, 2p^3$) 2p – yarımşəviyyəsi yarıya qədər dolmuşdur, elektronlar paralel spinlidir $\uparrow\uparrow\uparrow$. Oksigen atomunda isə ($2s^2, 2p^4$) 2p- yarımşəviyyəsinə əlavə olunan dördüncü elektron qoşalaşmış haldadır $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$. Eyni p- orbitallarda yerləşən iki əks spinli elektronların bir-birini itələməsi güclü olduğuna görə oksigen atomunda nüvənin effektiv yükünün artmasına və radiusun kiçilməsinə baxmayaraq, bu elektronlardan birinin ayrılması azot atomunun 2p – elektronuna nisbətən asan olur. Buna görə də oksigen atomunun ionlaşma enerjisi azot atomuna nisbətən kiçikdir. Göstərilən səbəblərdən ionlaşma enerjisinin ardıcılığının pozulması üçüncü dövrdə fosfordan kükürdə, dördüncü dövrdə arsendən selənə keçdikdə müşahidə olunur.

d- və f- elementlərinin atomları ionlaşarkən birinci növbədə s- elektronları ayrılır. Bu hadisə həmin elementlərin atom orbitallarının tamamlanması ardıcılığına uyğun gəlmir. Lakin bəzi elementlərdə, məsələn, itriumda d- elektronları ionlaşmada iştirak edir.

d- və f- elementləri üçün xarakterik olan elektron keçidləri ionlaşma prosesinə təsir edir. d-elementlərində ns^2 -elektronlarından biri ayrıldıqdan sonra M^+ ionunda qalan bir ns- elektronu d- orbitalına keçir. Məsələn, $Vd^3s^2 \xrightarrow{-e} V^+d^4$, $Co d^7s^2 \xrightarrow{-e} Co^+d^8$, $Ni d^8s^2 \xrightarrow{-e} Ni^+d^9$.

Mis və xrom atomlarında belə keçidlər normal halda baş verir. Buna görə də mis atomu ... $d^{10}s^1$, xrom atomu isə ... d^5s^1 – elektron quruluşuna malik olur. f- elementlərinin atomlarında ns, (n-1)d və (n-2)f – orbitalları arasında elektron keçidlərinin olması ionlaşma prosesini daha da mürəkkəbləşdirir.

Dövri sistemin I A qrupunda yerləşən qələvi metallar ən kiçik ionlaşma enerjisinə malikdirlər. Qələvi metallarda yuxarıdan aşağıya doğru energetik səviyyələrin sayının artmasına baxmayaraq, nüvənin effektiv yükü təxminən sabit qalır. Lakin atom radiusunun böyüməsi ilə əlaqədar olaraq xarici

İonlaşma enerjisi atomun reduksiyaedici xassəsinin ölçüsüdür. İonlaşma enerjisinin qiymətinə görə atomun elektron vermək qabiliyyəti müəyyən olunur. İonlaşma enerjisinin qiyməti kiçik olan atomlar güclü reduksiyaedici xassəyə malik olurlar.

Çoxelektronlu atomlardan elektronların ayrılması ardıcıl olur. Atomdan birinci, ikinci və s. elektronun ayrılmasına birinci, ikinci və s. ionlaşma enerjisi uyğun gəlir. Atomdan bir elektron ayrıldıqdan sonra ikinci elektronun ayrılmasına daha çox enerji sərf olunur. Bu hadisə atomun iona çevrilməsi ilə izah olunur. İonla elektron arasında rabitə möhkəm olur. İonun yükü artdıqca elektron ayrılması çətinləşir. İonlaşma enerjisi $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$ sırası üzrə artır.

İonlaşma enerjisi atomun dövrü dəyişən xassəsidir. Nüvənin yükü artdıqca ionlaşma enerjisi dövrü olaraq dəyişir. Belə ki, bəzi hallar müstəsna olmaqla dövr daxilində soldan sağa doğru artır, qruplarda isə yuxarıdan aşağıya doğru azalır. İonlaşma enerjisi nüvənin effektiv yükündən, atom və ya ionların radiusundan, xarici energetik səviyyənin elektronlarının daxili səviyyənin elektron buluduna nüfuz etməsindən və s. asılıdır.

Dövrələrdə soldan sağa doğru nüvənin effektiv yükü tədricən artır, atom radiusu kiçilir. Bu amillər ionlaşma enerjisinin artmasına səbəb olur. Lakin dövrlərdə elementlərin ionlaşma enerjisinin müqayisəsi göstərir ki, bəzi hallarda gözlənilən qanunauyğunluqlar pozulur. Məsələn, ikinci dövrün elementlərinin birinci ionlaşma enerjisi dövr daxilində qeyri-müntəzəm artır:

Element..	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I, eV	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56

Göründüyü kimi, bor atomunun ionlaşma enerjisi berilliumun ionlaşma enerjisindən azdır. Buna səbəb berillium atomunun 2s- yarım səviyyəsinin elektronlarının 2p- elektronlarına nisbətən nüvəyə yaxın olmasıdır. Digər tərəfdən, berillium atomunda 2s- orbitalinin tamamlanması da davamlı

hesablanır. Hidrogen atomunun ionlaşma enerjisi I_H onun spektrini xarakterizə edən tənliyi (1.26) Plank tənliyi ilə əlaqələndirməklə təyin olunur:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$n_1 = 1, n_2 = \infty$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - 0 \right) = R \text{ olar.}$$

Plank tənliyinə görə $I_H = hv$. Bu ifadədə $v = \frac{c}{\lambda}$ olduğundan

$I_H = \frac{hc}{\lambda}$ olar. Dalğa ədədinin yuxarıda alınmış qiymətini so-

nuncu ifadədə yazsaq, $I_H = hcR$ və ya

$I_H = 6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 10967758 = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{C}$ alarıq. İonlaşma enerjisi elektronvolla da ifadə olunur.

1 eV = $1,60 \cdot 10^{-19} \text{C}$ olduğunu nəzərə alsaq

$$I_H = \frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{1,60 \cdot 10^{-19}} = 13,6 \text{eV olar.}$$

İonlaşma enerjisi bir çox hallarda atom və ya ionun mol miqdarına aid edilir.

İonlaşma enerjisinə ionlaşma potensialı da deyilir. İonlaşma prosesi üçün tələb olunan elektrik sahəsinin ən kiçik gərginliyi ionlaşma potensialı adlanır. İonlaşma enerjisi ədədi qiymətcə ionlaşma potensialının voltla ifadə olunan qiymətinə bərabərdir. Məsələn, hidrogen atomunun elektronvolla ifadə olunan ionlaşma enerjisi ionlaşma potensialı ilə aşağıdakı kimi göstərilir:

$$IP = \frac{I_H}{e} = \frac{13,6}{1} = 13,6 \text{ V}$$

burada IP – ionlaşma potensialı, e – elektronun yüküdür, vahidə bərabərdir.

doğru sıxılaraq daha az sahəni tutur. Elementlərin ardıcıl sırasında 1s- orbitalının ölçüsünün nüvənin yükündən asılı olaraq kiçilməsi deyilənləri aydın təsəvvür etməyə imkan verir:

Element ..H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	və s.
$r_{1s,A} \dots \dots$	2	1,5	1	0,7	0,5	0,4	0,3	0,25	0,2

Göstərilən radius növlərindən kimyəvi elementlərin fi-ziki və kimyəvi xassələrinin müəyyən olunmasında istifadə edilir. Atomun oksidləşmə-reduksiya xassəsi, ionlaşma enerjisi, elektrona hərisliyi və s. radiusdan asılıdır. Radiusu böyük olan atomlarda xarici elektronlarla nüvə arasında rabitə zəifləyir, reduksiyaedicilik artır. Dövri sistemdə ən böyük atom radiusuna malik olan qələvi metallar güclü reduksiyaedicilərdir. Atom radiusu kiçildikcə əksinə, nüvə ilə xarici elektronlar arasında rabitə möhkəmlənir və oksidləşdirici xassə artır. Dövrələrdə ən kiçik radiusa malik olan halogenlər güclü oksidləşdiricilərdir.

2.9.2. İONLAŞMA ENERJİSİ

Elementin elektron təbəqəsinin quruluşu ilə əlaqəli olan mühüm xassələrindən biri ionlaşma enerjisidir. Sərbəst atomdan elektron qoparmaq üçün sərf olunan enerjinin miqdarına ionlaşma enerjisi deyilir. İonlaşma enerjisi elektronun nüvə ilə rabitəsinin möhkəmliyini xarakterizə edir. Atom elektron verdikdə müsbət yüklü iona çevrilir. Atomun ionlaşma reaksiyası aşağıdakı kimidir:

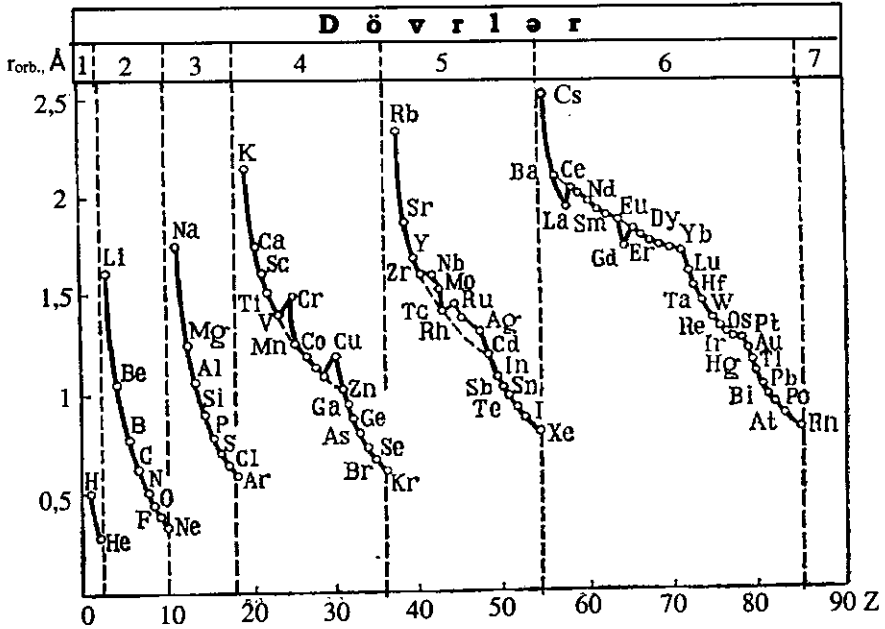


burada A^0 - atomun normal halı, A^+ - müsbət yüklü ion, e^- - atomdan ayrılan elektron, I – atomdan bir elektronu qoparmaq üçün sərf olunan enerjidir.

İonlaşma enerjisi elektronun atomun xarici elektron təbəqəsindən sonsuzluğa qədər uzaqlaşması üçün udduğu $h\nu$ enerji payıdır. İonlaşma enerjisi atom spektrlərinə əsasən

yalnız atomların təbiətindən deyil, həmçinin kimyəvi rəbitənin xarakteri, koordinasiya ədədi və başqa faktorlardan da asılıdır. Dövrü sistemdə effektiv atom radiuslarının elementlərin sıra nömrəsindən asılı olaraq dəyişməsi (şəkil 14) dövrü xarakterlidir. Dövriliyin maksimumlarında qələvi metallar, minimumlarında halogenlər yerləşirlər.

Atomların orbital radiuslarının elementlərin sıra nömrəsindən asılı olaraq dəyişməsinin dövriliyi 15-ci şəkildə təsvir olunmuşdur. Şəkildən görüldüyü kimi orbital radiuslarının maksimumlarında qələvi metallar, minimumlarında isə təsirsiz qazlar yerləşirlər. Bu onu göstərir ki, dövrlərdə ən böyük atom radiusu qələvi metallara, ən kiçiyi təsirsiz qazlara məxsusdur.

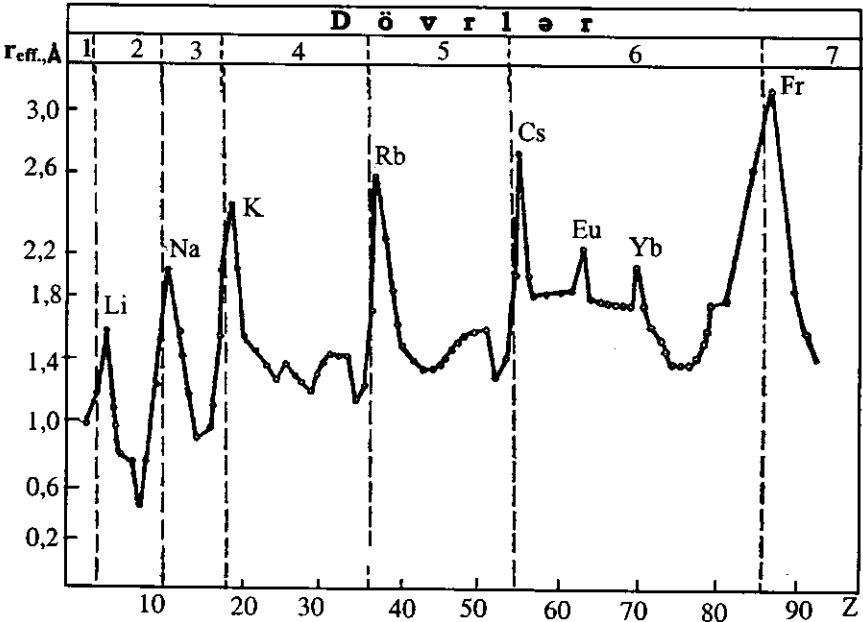


Şəkil 15. Atomların orbital radiuslarının elementlərin sıra nömrəsindən asılılığı

Nüvənin müsbət yükü elektron sıxlığının radiusuna təsir göstərir. Nüvənin yükü artdıqca elektron buludu nüvəyə

yerləşən qeyri-metalların molekullarında mövcud olan davamlı kovalent rabitə atomları bir-birinə daha çox yaxınlaşdırır və radiusun kiçilməsinə səbəb olur.

Dövri sistemin yarımqruplarında yuxarıdan aşağıya doğru yeni elektron təbəqəsinin yaranması ilə əlaqədar olaraq atom radiusu böyüyür. Lakin A – qruplarında (s- və p- elementləri) elementlərin effektiv atom radiusları B – qruplarına (d- elementləri) nisbətən daha böyük ölçüdə dəyişir. d- yarımqruplarında beşinci dövrdən altıncı dövrə keçdikdə energetik səviyyənin sayının artmasına baxmayaraq, 4f- sıxlaşması ilə əlaqədar olaraq effektiv atom radiuslarında kəskin fərq yaranır. Məsələn, xrom yarımqrupunda beşinci dövrdə molibdenin effektiv atom radiusu 1,39, altıncı dövrdə isə volframın effektiv atom radiusu 1,40 anqstremdir.



Şəkil 14. Effektiv atom radiuslarının elementlərin sıra nömrəsindən asılılığı

Eyni elementin effektiv radiusları (kovalent, metal və ion) bir-birindən fərqlənirlər. Bu onu göstərir ki, effektiv radiuslar

əsasən dəyişmir. Məsələn, xlor ionu əmələ gələrkən artıq elektron xlor atomunun 3p- orbitalını tamamlayır və bu zaman yeni səviyyə və ya yarımsəviyyə əmələ gəlmədiyi üçün xlor atomu və ionunun orbital radiusları bir-birindən fərqlənmirlər.

Dövlərdə elementlərin sıra nömrəsi artdıqca atom radiusları soldan sağa doğru kiçilir. Bu onunla izah olunur ki, dövr daxilində nüvənin yükünün ardıcıl artmasına baxmayaraq elektron təbəqələrinin sayı dəyişmir, belə şəraitdə elektronların nüvəyə cəzb olunması artır və nəticədə radius kiçilir. Kiçik dövrlərdə atom radiuslarının kiçilməsi böyük dövrlərlə müqayisədə kəskin olur. Buna səbəb kiçik dövrlərin elementlərində elektronların bir-birini zəif ekranlaşdırmasıdır.

Böyük dövrlərin d- və f- elementlərinin effektiv atom radiuslarınınin kəskin azalmaması onlarda müvafiq olaraq d- və f- sıxlaşmasının olması ilə əlaqədardır. d- elementlərində (n-1) d- yarımsəviyyəsinin tamamlanması ilə əlaqədar olaraq xarici energetik səviyyədə yerləşən elektronlarla nüvə arasında ekranlaşma yaranır və nəticədə həmin elektronların nüvəyə cəzb olunması zəifləyir. f- elementlərində də buna oxşar hal baş verir, (n-2)f- elektronları nüvə ilə xarici elektronlar arasında ekranlaşma yaradır. Lakin f- elektronlarının ekranlaşdırıcı təsiri zəif olduğuna görə d- elementləri ilə müqayisədə onların atom radiusları daha çox kiçilir.

Dövlərin sonuncu elementləri olan təsirsiz qazların effektiv atom radiusları onlardan əvvəldə yerləşən p- elementlərinin effektiv atom radiuslarından böyük olur.

Təsirsiz qazların atom radiusları onların aşağı temperaturda alınmış kristallarında atomlararası məsafəyə görə təyin olunmuşdur:

Təsirsiz qaz.....	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Effektiv atom radiusu, Å	1,22	1,60	1,91	2,01	2,20
Nüvənin yükü.....	+2	+10	+18	+36	+54

Təsirsiz qazların effektiv atom radiuslarınınin böyük olması onların kristallarında atomlararası qarşılıqlı təsirlərin zəifliyi ilə əlaqədardır. Sıra nömrəsi artdıqca təsirsiz qazların atom radiusları böyüyür. Dövlərdə təsirsiz qazlardan əvvəldə

Bəzi elementlərin effektiv atom və ion radiusları

Atom	r, Å	Ion	r, Å	Atom	r, Å	Ion	r, Å
Li	1,55	Li ⁺	0,68	Be	1,13	Be ²⁺	0,35
B	0,88	B ³⁺	0,23	C	0,77	C ⁴⁺	0,10
N	0,70	N ³⁺	0,16	O	0,66	O ²⁻	1,32
F	0,64	F ⁻	1,33	Na	1,89	Na ⁺	0,96
Mg	1,60	Mg ²⁺	0,66	Al	1,43	Al ³⁺	0,51
Si	1,18	Si ⁴⁺	0,42	P	1,10	P ³⁻	0,44
S	1,02	S ²⁻	1,74	Cl	0,99	Cl ⁻	1,81
K	2,36	K ⁺	1,33	Ca	1,97	Ca ²⁺	0,99
Sc	1,64	Sc ³⁺	0,81	Ti	1,46	Ti ⁴⁺	0,68
V	1,34	V ⁵⁺	0,59	Cr	1,27	Cr ³⁺	0,63
Mn	1,30	Mn ²⁺	0,80	Fe	1,26	Fe ²⁺	0,74
Co	1,25	Co ²⁺	0,72	Ni	1,24	Ni ²⁺	0,69
Cu	1,28	Cu ²⁺	0,72	Zn	1,39	Zn ²⁺	0,83
Ga	1,39	Ga ³⁺	0,62	Ge	1,39	Ge ²⁺	0,73
As	1,21	As ³⁺	0,58	Se	1,16	Se ²⁻	1,91
Br	1,14	Br ⁻	1,96	Rb	2,48	Rb ⁺	1,47
Sr	2,15	Sr ²⁺	1,12	Y	1,81	Y ³⁺	1,06
Zr	1,60	Zr ⁴⁺	0,87	Nb	1,45	Nb ⁵⁺	0,69
Mo	1,39	Mo ⁶⁺	0,62	Tc	1,37	Tc ⁷⁺	0,56
Ru	1,34	Ru ⁴⁺	0,67	Rh	1,34	Rh ³⁺	0,68
Pd	1,37	Pd ²⁺	0,80	Ag	1,44	Ag ⁺	1,26
Cd	1,56	Cd ²⁺	0,97	In	1,66	In ³⁺	0,81

Həyəcanlanmış hallarla müqayisədə ionların orbital radiusları asanlıqla hesablanır. Məsələn, natrium kationunun orbital radiusu 2p- elektronlarının maksimum sıxlığına qədər olan məsafə ilə təyin olunur. Neytral natrium atomunun 3s¹ təbəqəsini itirməklə kationa çevrilməsi orbital radiusunun kiçilməsi ilə nəticələnir. Bu fakt Bor nəzəriyyəsinə və kvant mexanikasının müddəalarına uyğundur. Lakin anionların emələ gəlməsi prosesində neytral atomların orbital radiusları

Alınan qiymətləri II.92 tənliyində yazaraq:

$$\frac{r_k}{r_a} = \frac{4,85}{6,85} = 0,71$$

Buradan $r_k = r_a \cdot 0,71$ alırıq. Bu ifadəni II.91 tənliyi ilə əlaqələndirək:

$$r_a \cdot 0,71 + r_a = R$$

$$1,71r_a = R$$

$R_{NaF} = 2,31 \text{ \AA}$ olduğunu nəzərə alsaq, $r_a = 1,35 \text{ \AA}$ olar. Bu qiymətləri II.91 tənliyində yazmaqla kationun radiusu tapılır:

$$r_k = R - r_a = 2,31 - 1,35 = 0,96 \text{ \AA}$$

Molekullar və kristallarda təcrübi üsullarla təyin olunan atom və ion radiusları effektiv radiuslar adlanır. Dördüncü cədvəldə bəzi elementlərin atom və ion radiuslarının müqayisəsi verilir.

Atomun nüvəsindən xarici elektron orbitalının maksimum sıxlığına qədər olan məsafə orbital radiusu adlanır. Atomların orbital radiusları haqqında məlumatları yalnız 1965-ci ildən sonra təkmilləşmiş elektron-hesablama maşınlarının köməyi ilə almaq mümkün olmuşdur. Hər hansı atomun normal halında yalnız bir, həyəcanlanmış halında isə çoxlu sayda orbital radiusu ola bilər. Orbital radiusu effektiv radiusla müqayisədə atomun həqiqi radiusuna daha çox yaxındır. Effektiv radiusdan fərqli olaraq orbital radiusu neytral atomun və ya ionun xassəsi olub, kimyəvi rəbitənin təbiətindən və başqa faktorlardan asılı deyil. Molekullar və kristallarda atomlararası məsafəni müəyyən etmək üçün atomların normal və həyəcanlanmış hallarında orbital radiuslarını bilmək zəruridir. Lakin həyəcanlanmış halların orbital radiuslarını hesablamaq olduqca mürəkkəbdir.

$$r_{\text{Rb}} + r_{\text{Br}} = 2,35 + 1,15 = 3,50$$

$$r_{\text{Rb}^+} + r_{\text{Br}^-} = 1,48 + 1,95 = 3,43$$

İon radiusları Lande, Holdşmidt və Polinq tərəfindən geniş öyrənilmişdir. İon kristallarında nüvələrarası məsafə ionlar arasında düzgün bölündüyü üçün radiuslar sabit olur. İonların radiusunu təyin etmək üçün aşağıdakı tənliklərdən istifadə olunur:

$$r_k + r_a = R \quad (\text{II.91})$$

burada r_k - kationun radiusu, r_a - anionun radiusu, R – nüvələrarası məsafədir. Polinq müəyyən etmişdir ki, ionun ölçüsü nüvənin xarici təbəqədə yerləşən elektronlara təsir edən effektiv yükü ilə tərs mütənəsbdir:

$$\frac{r_k}{r_a} = \frac{Z_a - S}{Z_k - S} \quad (\text{II.92})$$

burada Z_a – birvalentli anionun nüvəsinin yükü, Z_k – birvalentli kationun nüvəsinin yükü, S – ekranlaşma sabitidir. Bunlara əsasən kation və anionun nüvəsinin effektiv yükü (Z_{eff}) təyin edilir:

$$\begin{aligned} Z_a - S &= Z_{a, \text{eff.}} \\ Z_k - S &= Z_{k, \text{eff.}} \end{aligned}$$

(II.91) və (II.92) tənliklərini birlikdə həll etməklə kation və anionun radiusu hesablanır. Məsələn, natrium və flüor ionlarının radiusunu təyin etmək üçün natrium-flüorid kristalında ionlararası məsafə rentgenoqrafik üsulla öyrənilir və ona əsasən müvafiq hesablamalar aparılır. Natrium və flüor ionlarının elektron quruluşu neonda olduğu kimidir $1s^2 2s^2 2p^6$. Buna görə də onların ekranlaşma sabiti eyni qiymət alır: $S_{\text{Na}^+} = 4,15$; $S_{\text{F}^-} = 4,15$. Bu məlumatlara əsasən hər iki ionun effektiv yükü təyin olunur:

$$Z_{\text{eff.Na}^+} = 11 - 4,15 = 6,85$$

$$Z_{\text{eff.F}^-} = 9 - 4,15 = 4,85$$

mata əsasən radiuslar hesablanır. Molekullar və ya kristallarda bir-biri ilə kimyəvi rabitədə olan atomların nüvələri arasındakı məsafənin yarısı atom radiusu qəbul olunur. Radiusun qiymətinə müxtəlif faktorlar (rabitənin xarakteri, kristallar və ya molekulların quruluşu, oksidləşmə dərəcəsi) təsir göstərir. Buna görə də radiuslar eyni tipli olurlar.

Atom radiuslarının müxtəlif növləri məlumdur. Lakin metal və kovalent radiuslarından daha çox istifadə olunur. Metallar və ərintilər üçün metal radiusu, qeyri-metallar və kovalent molekullar üçün kovalent radiusu xarakterikdir.

İki atom arasında rabitənin sayına görə də (birqat, ikiqat və üçqat) radiuslar fərqlənirlər. Lakin rabitə ikiqat və üçqat olan hallarda atomun xarici sferası təhrif olunduğu üçün atom radiusu öz müəyyənliyini əsasən itirir. Buna görə də belə şəraitdə atom radiusu əvəzinə nüvələrarası məsafə anlayışından istifadə olunur.

Bərk cisimlər və mayələrdə bir-birinə yaxın yerləşən, lakin kimyəvi rabitədə olmayan atomlar arasındakı məsafəyə görə Van-der-Vaals radiusları hesablanır. Atom radiusuna yaxın olan daha iki radius növü məlumdur. Onlardan biri Breqq-Sleyter radiusu, digəri orbital radiusu adlanır. 1920-ci ildə Breqq göstərmişdir ki, kristalda atomların nüvələri arasında məsafəyə radiusların cəmi kimi baxmaq olar. O, ion və metal kristallarında radiusların cəmi ilə nüvələrarası məsafənin təcrübədə alınan qiyməti arasında orta hesabla $0,06 \text{ \AA}$ fərqi olduğunu müəyyən etmişdir.

Sleyter radius anlayışını daha da təkmilləşdirmiş və təcrübə faktlara əsaslanaraq tipik metallar və qeyri-metalların atom radiusları ilə müqayisədə onların ion radiuslarının müvafiq olaraq təxminən $0,85 \text{ \AA}$ kiçik, $0,85 \text{ \AA}$ böyük olduğunu göstərmişdir. Sleyterə görə radiuslar arasındakı fərq ($\pm 0,85$) sabit kəmiyyət olduğuna görə metallarla qeyri-metalların ion radiuslarının cəmi onların atom radiuslarının cəmi ilə təxminən eyni olur. Məsələn, rubidium və bromun atom radiuslarının cəmi $3,50 \text{ \AA}$, ion radiuslarının cəmi $3,43 \text{ \AA}$ -dir. Bu qiymətlər aşağıdakı ifadələrdən tapılır:

Atomların elektron quruluşuna əsaslanaraq dövrü qanuna aşağıdakı tərif vermək olar:

Elementlərin, eləcə də onların birləşmələrinin forma və xassələri atomların elektron quruluşundan dövrü surətdə asılıdır.

Lakin atomların elektron quruluşunun dövriliyi nüvədaxili yüksək səviyyələrdə nuklon quruluşlarının dövrü təkrarının funksiyasıdır. Bu onu göstərir ki, dövriliyin kökləri atomların nüvələrindədir.

2.9. KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN V XASSƏLƏRİNİN DÖVRİLİYİ

Atomların elektron quruluşunun xüsusiyyətləri dövrü sistemdə elementlərin xassələrinin dəyişməsinin əsas qanunauyğunluqlarını müəyyən edir. Elementlərin və onların sərbəst halda əmələ gətirdikləri bəsit maddələrin atomda elektronların paylanmasıdan asılı olan xassələri sıra nömrəsi artdıqca dövrü olaraq dəyişir. Element atomlarının dövrü dəyişən xassələrinə atom radiusu, ionlaşma enerjisi, elektrona hərislik, elektromənfilik, oksidləşmə dərəcəsi, optiki və maqnit xassələri və s. aiddir. Bəsit maddələrin döyülmə qabiliyyəti, bərkliyi, oksidləşmə-reduksiya potensialı, sıxlığı, ərimə və qaynama temperaturları, istilikkeçiriciliyi, elektrikkeçiriciliyi, rabitə enerjisi və s. onların dövrü dəyişən xassələridir.

Elementlərin və onların birləşmələrinin kimyəvi xassələrinin müəyyən edilməsində mühüm əhəmiyyəti olan xassələrdən bəzilərini nəzərdən keçirək.

2.9.1. ATOM VƏ İONLARIN RADIUSU

Elektronun dalğa xassəsi atom və ionların ölçülərini dəqiq təyin etməyə imkan vermir. Buna görə də atom və ya ionun ölçüsü onun radius vahidləri ilə qiymətləndirilir. İzolə olunmuş atomların (və ya ionların) radiuslarını təyin etmək mümkün olmadığı üçün ionların əmələ gətirdikləri kristallar və ya qaz molekullarında nüvələrarası məsafə ölçülür və bu məlu-

Dövr	Z	Element	Elektron quruluşu	Dövr	Z	Element	Elektron quruluşu
6	55	Cs	[Xe] 6s ¹	6	83	Bi	5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
	56	Ba	6s ²		84	Po	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
	57	La	5d ¹ 6s ²		85	At	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
	58	Ce	4f ² 6s ²		86	Rn	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
	59	Pr	4f ³ 6s ²	7	87	Fr	[Rn] 7s ¹
	60	Nd	4f ⁴ 6s ²		88	Ra	7s ²
	61	Pm	4f ⁵ 6s ²		89	Ac	6d ¹ 7s ²
	62	Sm	4f ⁶ 6s ²		90	Th	6d ² 7s ²
	63	Eu	4f ⁷ 6s ²		91	Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²
	64	Ga	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		92	U	5f ³ 6d ¹ 7s ²
	65	Tb	4f ⁹ 6s ²		93	Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
	66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²		94	Pu	5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²
	67	Ho	4f ¹¹ 6s ²		95	Am	5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²
	68	Er	4f ¹² 6s ²		96	Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
	69	Tm	4f ¹³ 6s ²		97	Bk	5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²
	70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²		98	Cf	5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²
	71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		99	Es	5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²
	72	Hf	5d ² 6s ²		100	Fm	5f ¹² 6d ⁰ 7s ²
	73	Ta	5d ³ 6s ²		101	Md	5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²
	74	W	5d ⁴ 6s ²		102	No	5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²
	75	Re	5d ⁵ 6s ²		103	Lr	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
	76	Os	5d ⁶ 6s ²		104	Db	5f ¹⁴ 6d ² 7s ²
	77	Ir	5d ⁷ 6s ²		105	Jl	5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²
	78	Pt	5d ⁹ 6s ¹		106	Rf	5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²
	79	Au	5d ¹⁰ 6s ¹	107	Bo	5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	
	80	Hg	5d ¹⁰ 6s ²	108	Hn	5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	
	81	Tl	5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	109	Mt	5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	
	82	Pb	5d ¹⁰ 6s ² 6p ²				

Kimyəvi elementlərin atomlarının
elektron quruluşu

Dövr	Z	Element	Elektron quruluşu	Dövr	Z	Element	Elektron quruluşu	
1	1	H	$1s^1$	4	29	Cu	$3d^{10}4s^1$	
	2	He	$1s^2$		30	Zn	$3d^{10}4s^2$	
2	3	Li	[He] $2s^1$		31	Ga	$3d^{10}4s^2 4p^1$	
	4	Be	$2s^2$		32	Ge	$3d^{10}4s^2 4p^2$	
	5	B	$2s^2 2p^1$		33	As	$3d^{10}4s^2 4p^3$	
	6	C	$2s^2 2p^2$		34	Se	$3d^{10}4s^2 4p^4$	
	7	N	$2s^2 2p^3$		35	Br	$3d^{10}4s^2 4p^5$	
	8	O	$2s^2 2p^4$		36	Kr	$3d^{10}4s^2 4p^6$	
	9	F	$2s^2 2p^5$		5	37	Rb	[Kr] $5s^1$
	10	Ne	$2s^2 2p^6$			38	Sr	$5s^2$
3	11	Na	[Ne] $3s^1$	39		Y	$4d^1 5s^2$	
	12	Mg	$3s^2$	40		Zr	$4d^2 5s^2$	
	13	Al	$3s^2 3p^1$	41		Nb	$4d^4 5s^1$	
	14	Si	$3s^2 3p^2$	42		Mo	$4d^5 5s^1$	
	15	P	$3s^2 3p^3$	43		Tc	$4d^5 5s^2$	
	16	S	$3s^2 3p^4$	44		Ru	$4d^7 5s^1$	
	17	Cl	$3s^2 3p^5$	45		Rh	$4d^8 5s^1$	
	18	Ar	$3s^2 3p^6$	46		Pd	$4d^{10}$	
4	19	K	[Ar] $4s^1$	47	Ag	$4d^{10} 5s^1$		
	20	Ca	$4s^2$	48	Cd	$4d^{10} 5s^2$		
	21	Sc	$3d^1 4s^2$	49	In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$		
	22	Ti	$3d^2 4s^2$	50	Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$		
	23	V	$3d^3 4s^2$	51	Sb	$4d^{10} 5s^2 5p^3$		
	24	Cr	$3d^5 4s^1$	52	Te	$4d^{10} 5s^2 5p^4$		
	25	Mn	$3d^5 4s^2$	53	I	$4d^{10} 5s^2 5p^5$		
	26	Fe	$3d^6 4s^2$	54	Xe	$4d^{10} 5s^2 5p^6$		
	27	Co	$3d^7 4s^2$					
	28	Ni	$3d^8 4s^2$					

dinci dövr daha üç d- elementi və altı p- elementi ilə tamamlanmalıdır.

Dövri sistemdə kimyəvi elementlərin elektron quruluşunun formalaşmasının əsas xüsusiyyətləri üçüncü cədvəldə verilir. Cədvəldən görüldüyü kimi hər bir element özündən əvvəlki elementdən bir elektronun çox olması ilə fərqlənir. Bu elektron ya yeni təbəqəyə başlanğıc verir (məsələn, Li, Na ...), ya da artıq mövcud olan xarici (Be, Mg ...) və ya daxili (Sc, Ti...) təbəqəyə daxil olur. Atomlarının xarici enerji səviyyəsində elektronların sayı ilə fərqlənən elementlərin ardıcıl sırası dövrləri əmələ gətirir. Hər bir dövr təsirsiz qazla sona çatır. Onların xarici təbəqəsində (helium müstəsna olmaqla) 8 elektron olur və ns^2np^6 ($n>1$) ümumi formulu ilə göstərilir.

Dövri sistemdə elementlərin müəyyən sayından sonra oxşar elektron quruluşları təkrar olunur. Məsələn, I A qrupu elementlərinin elektron quruluşu litium müstəsna olmaqla $(n-1)s^2p^6ns^1$ ümumi formulu ilə ifadə olunur. Litiumun $n-1$ təbəqəsində iki elektron olduğu üçün onun elektron quruluşuna $(n-1)s^2ns^1$ formulu uyğun gəlir. I A qrupu elementlərində oxşar elektron quruluşlarının təkrarı litiumdan sonra, elementlərin 8, 8, 18, 18, 32 saylarında müşahidə olunur.

Dövri sistemin eyni yarımqruplarında oxşar elektron quruluşlarının elementlərin 8, 18, 32 saylarında təkrarı kimyəvi elementlərin xassələrinin analogiyası və dövriyyəyə səbəb olur.

Əsas və əlavə yarımqrupların elementləri elektron təbəqələrinin tamamlanmasına görə fərqlənilir. I A, II A qruplarında atomların ns, III A, IV A, V A, VI A, VII A, VIII A qruplarında isə np – xarici səviyyələri tamamlanır. B – qruplarında yerləşən d – elementlərinin atomlarında $(n-1)d$ – təbəqəsinin, lantanoid və aktinoidlərin $(n-2)f$ – təbəqəsinin tamamlanması gedir. Dövri sistemdə 14s, 30p, 37d və 28f elementi var.

mentlərdə davam etmir. Seriumda Kleçkovski qaydası yenidən bərpa olunur və 4f- yarımşəviyyəsi dolmağa başlayır. Serium da daxil olmaqla 14 elementin atomunda elektronların 4f- yarımşəviyyəsində yerləşməsi davam edir.

d- elementlərində olduğu kimi lantanoidlər sırasında da elektron keçidləri nəticəsində 4f- yarımşəviyyəsinin elektronlarla tutulması bezi hallarda pozulur. Məsələn, qadolinium atomunda elektronlardan biri 5d- orbitalına keçir: Gd (Z=64) ... $4f^7 5d^1 6s^2$. Terbiyumda 4f- orbitallarında elektronların yerləşməsi yenidən bərpa olunur: Tb (Z=65) ... $4f^9 6s^2$. 4f- yarımşəviyyəsi tamamlandıqdan sonra hafniumdan başlayaraq elektronlar lantan atomunda tamamlanması yarımçıq qalan 5d- orbitallarını tuturlar. 5d- orbitalları civə atomunda tamamlanır Hg (Z=80) ... $5d^{10} 6s^2$. Civədən sonra gələn tallium atomunda 6p – yarımşəviyyəsi dolmağa başlayır Tl (Z=81) ... $6s^2 6p^1$. 6p – yarımşəviyyəsi altıncı dövrün sonuncu elementi olan radonda tamamlanır: Rn (Z=86) ... $6s^2 6p^6$.

Yeddinci dövrün elementlərinin atomlarında energetik səviyyələrin elektronlarla tamamlanması altıncı dövrün elementləri üçün xarakterik olan ardıcılığa uyğundur. s- elementləri fransium Fr (Z=87) ... $7s^1$ və radiumdan Ra (Z=88) ... $7s^2$ sonra lantanda olduğu kimi d- yarımşəviyyəsinə bir elektron daxil olur (aktinium) və orbitalların dolması dayanır Ac (Z=89) ... $6d^1 7s^2$. Aktiniumdan sonra gələn 14 elementin atomunda elektronlar 5f- yarımşəviyyəsində yerləşirlər. Lantanoidlərdə olduğu kimi aktinoidlərdə də səviyyələr arasında mövcud olan elektron keçidləri bezi hallarda ardıcılığı pozur.

Lantanoidlər və aktinoidlərdə (n-2)f yarımşəviyyəsində tamamlanma getdiyi üçün f- elementləri adlanırlar. Aktinoidlərdən sonra aktiniumla başlayan d- elementləri sırası davam edir. Dubnium elementinin atomunda 6d- yarımşəviyyəsinə ikinci elektron daxil olur Db (Z=104) ... $6d^2 7s^2$. 6d – orbitallarının elektronlarla tutulması sonrakı elementlərdə joliotium JI (Z=105), rezerfordium Rf (Z=106), borium Bo (Z=107), hanium Hn (Z=108), meytnerium Mt (Z=109) davam edir. Yed-

yaraq növbəti elektron baş kvant ədədinin qiyməti böyük olan təbəqəni tutur. Məsələn, dördüncü dövrün birinci elementi olan kaliumun ($Z=19$) atomunda üçüncü M-təbəqəsində 3d-orbitallarının boş olmasına baxmayaraq, dördüncü N-təbəqəsinin 4s-orbitalı dolmağa başlayır... $4s^1$. 4s-yarım səviyyəsi kalsium atomunda ($Z=20$) tamamlanır ... $4s^2$.

Skandium atomunda ($Z=21$) 21-ci elektron yuxarıda göstərilən ikinci sxemə uyğun olaraq 3d-yarım səviyyəsində yerləşir... $3d^1 4s^2$. 3d-yarım səviyyəsinin elektronlarla tutulması sinkə qədər davam edir. Sinkdə ($Z=30$) ... $3d^{10} 4s^2$ konfigurasiyası yarandıqdan sonra qalliumda ($Z=31$) 4p-yarım səviyyəsinə bir elektron daxil olur ... $4s^2 4p^1$. 4p-yarım səviyyəsində elektronların yerləşməsi kripton qədər ardıcıl davam edir. Kr ($Z=36$)... $4s^2 4p^6$.

Göründüyü kimi IV dövrdə s- və p-elementləri arasında 10 d-elementi yerləşir. Bunlara keçid elementləri də deyilir. d-elementlərinin əksəriyyətinin 4s-yarım səviyyəsində iki elektron olur. Xrom və mis atomlarında s-electronlarından birinin d-yarım səviyyəsinə keçməsi ilə əlaqədar olaraq onların 4s-yarım səviyyəsində bir elektron var $4s^1$. Elektron keçidi nəticəsində xrom və mis atomlarının d-yarım səviyyələrində elektronların sayı bir vahid artır: Cr ($Z=24$)... $3d^5 4s^1$, Cu ($Z=29$)... $3d^{10} 4s^1$.

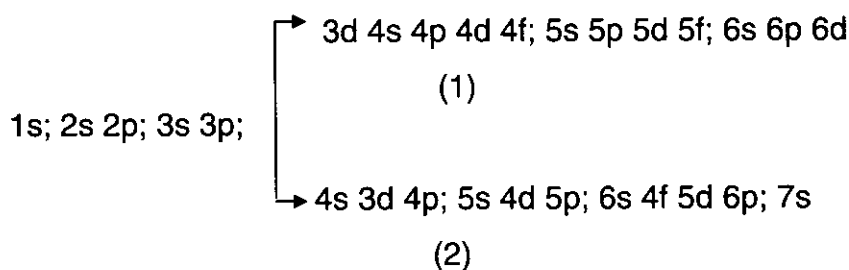
V dövrün elementlərinin atomlarında energetik səviyələrin elektronlarla tutulmasının ardıcılığı IV dövrün elementlərində olduğu kimidir. Onlar yalnız $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$ enerji səviyyələrinə malik olmalarına görə fərqlənirlər. V dövr kripton elementi ilə sona çatır, lakin 4f-, 5d- və 5f-yarım səviyyələrində elektron olmur.

VI və VII dövrlərin elementləri. Altıncı dövr s-elementləri ilə (sezium və barium) başlayır. Onların atomlarında 6s-yarım səviyyəsi tamamlanır: Cs ($Z=55$) ... $6s^1$, Ba ($Z=56$)... $6s^2$. Bariumdan sonra gələn lantan atomunda Kleçkovski qaydası pozulur, elektron 4f-yarım səviyyəsini deyil, 5d-yarım səviyyəsini tutur: Ln ($Z=57$) ... $5d^1 6s^2$. Lakin 5d-yarım səviyyəsinin elektronlarla tutulması sonrakı ele-

zəm ardıcılıqla yerləşirlər (kəsişirlər). Bu hal 3d- yarımşəviyyəsinin 4p- yarımşəviyyəsinə nisbətən aşağı enerjiyə malik olması ilə izah olunur.

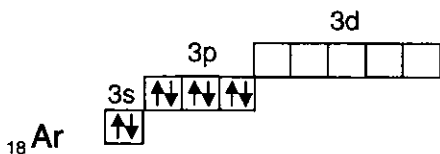
Sıra nömrəsi böyük olan hidrogenəoxşar atomun baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan səviyyəsindən başlanan xətlər yenidən qruplaşrlar, lakin birləşmərlər. Nüvəsinin yükü böyük olan atomlarda aşağı enerjiyə malik olan səviyyələrin qruplaşma meyli daha yüksək olur. Atomda elektronlar 2,6,10,14 saylarda qruplaşrlar.

Aşağıda I–III dövrlərin elementlərindən sonra gələn böyük dövrlərin elementlərinin sıra nömrəsi artdıqca atom orbitalarının elektronlarla tamamlanmasının iki variantı verilir:



Orbitalların ardıcıl tamamlanmasında aşkar olunan qruplaşmalar sxemdə nöqtəli vergüllə ayrılmışdır. Birinci sxem atomda elektronların paylanmasının baş kvant ədədinin üstünlüyünə əsaslanan təbii ardıcılığı əks etdirir. Lakin əvvəldə göstərilədiyi kimi üçüncü dövrdən sonra bu ardıcılıq pozulur və elektron konfigurasiyasının formalaşması mürəkkəbləşir. İkinci sxemdə çoxelektronlu atomların optiki spektrlərində energetik səviyyələrin müşahidə olunan həqiqi ardıcılığı göstərilir. Elektron konfigurasiyasının belə ardıcılığı çoxelektronlu atomların quruluş xüsusiyyəti ilə əlaqədardır.

Çoxelektronlu atomlarda xarici təbəqənin elektronlarının bir-biri ilə və eyni zamanda atom əsası ilə (nüvə və tamamlanmış təbəqələr birlikdə atom əsası adlanır) qarşılıqlı təsiri nəticəsində onların enerjisi orbital kvant ədədindən asılı olur. Buna görə də baş kvant ədədinin qiyməti kiçik olan təbəqədə boş orbital olmasına baxmayaraq, dördüncü dövrdən başla-



İkinci və üçüncü dövrlərin elementlərinin xarici elektron təbəqələrində s- və p- orbitallarının ardıcıl tamamlanması ilə əlaqədar olaraq oxşar elektron quruluşları təkrar olunur. Belə ki, litium və natriumda bir s- elektronu, berillium və maqneziumda iki s-elektronu, bor və alüminiumda bir p- elektronu və s. olur.

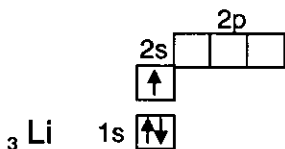
I-III dövrlərdə yerləşən elementlərin atomlarında energetik səviyyələr elektronlarla baş kvant ədədinin qiymətlərinin artmasına uyğun ardıcılıqla tamamlanır:



IV-V dövrlərin elementləri. Atom spektrlərinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, I-III dövrlərin elementlərinin atomlarının elektron quruluşu üçün xarakterik olan təbii ardıcılıq böyük dövrlərin elementlərində pozulur. Bu hadisəni doğuran qanunauyğunluqları aşkar etmək üçün atom orbitallarının enerjisinin elementin sıra nömrəsindən asılılığını təsvir edən qrafikdən istifadə olunur (şəkil 13.). Loqarifma şkalası tətbiq etməklə absis oxunda elementin sıra nömrəsi, ordinat oxunda isə elektronun enerjisinin kvadrat kökünün əks işarə ilə götürülmüş qiyməti göstərilir. Elektronun enerji vahidi olaraq hidrogen atomunun normal halında elektronun enerjisinə bərabər olan qiymət (13,6 eV) qəbul edilmişdir.

Qrafikdə alınan əyrilərin təhlili göstərir ki, elementin sıra nömrəsi artdıqca yarımsəviyyələrdə elektronun enerjisi azalır, lakin bu azalmanın xarakteri müxtəlif yarımsəviyyələrin elektronları üçün eyni deyildir. 1s-, 2s-, 2p-, 3s-, 3p- elektronlarının enerjisinə uyğun gələn əyrilər kəsişmirlər. Bu onu göstərir ki, hər bir sonrakı səviyyə enerjisinə görə özündən əvvəlki səviyyədən yüksəkdə yerləşir. Doğrudan da energetik

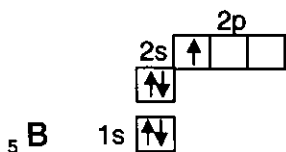
səviyyəsində yerləşir. Buna görə də litiumun elektron quruluşu $1s^2 2s^1$ formulu ilə göstərilir. Beləliklə, litiumdan başlayaraq L – təbəqəsinə elektron daxil olur. Elektronlar s – orbitallarında yerləşdiklərinə görə litium atomu sferik simmetriyaya malik elektron buludu əmələ gətirir. Litium atomunun elektron formulunun qrafik təsvirindən görünür ki, ikinci səviyyə birinciyə nisbətən yüksək enerji ilə xarakterizə olunur.



İkinci səviyyədə p-orbitallarının enerjisi s-orbitalının enerjisindən yüksək olduğuna görə elektron aşağı enerjiyə malik olan s-orbitalını tutur. Litium atomunda üçüncü elektronun nüvə ilə əlaqəsi böyük olmur.

Litiumdan sonra gələn berillium elementinin atomunda nüvənin yükünün bir vahid artmasına uyğun olaraq elektronların sayı da bir vahid artır. Berillium atomunda 2s-yarım-səviyyəsi tamamlanır, p-orbitalları litiumda olduğu kimi boş qalır. 2s-orbitalında elektron cütünün əmələ gəlməsi litiumla müqayisədə berilliumun davamlılığını artırır. Berillium ikinci dövrdə sonuncu s-elementidir. Onun elektron quruluşu $1s^2 2s^2$ formulu ilə ifadə olunur.

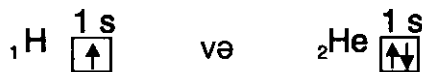
İkinci dövrün beşinci elementindən (bor) başlayaraq elektron konfigurasiyasının yeni tipi formalaşır. Bu konfigurasiya 2p-orbitallarının bordan neona qədər Hund qaydasına uyğun olaraq elektronlarla ardıcıl tutulması ilə əlaqədardır. Bor atomunda 2p-yarım-səviyyəsinə bir elektron daxil olur: $1s^2 2s^2 2p^1$. Bu formulun qrafik təsviri aşağıdakı kimi göstərilir:



elektron ola bilməz. Buna görə də birinci dövrdə yalnız iki element (hidrogen və helium) ola bilər.

Birinci dövr hidrogenlə başlayır, heliumla sona çatır. Hidrogen atomunun normal halında elektron birinci energetik səviyyədə olur. Bu elektronun hərəkəti kvant ədədlərinin $n=1$, $l=0$, $m_l=0$, $m_s = +\frac{1}{2}$ qiymətləri ilə xarakterizə olunur. Kvant ədədləri dəstənin göstərilən qiymətləri sferik simmetriyalı elektron buludu əmələ gətirən s-elektronu üçün xarakterikdir. Bu onu təsdiq edir ki, hidrogen atomunda elektron s-yarım-səviyyəsində yerləşir. Buna görə də hidrogen atomunun elektron quruluşu $1s^1$ formulu ilə göstərilir.

Birinci dövrün ikinci və sonuncu elementi olan heliumun atomunda +2 yüklü nüvənin sahəsində iki elektron hərəkət edir. Bu elektronların hər biri kvant ədədlərinin üçünün eyni qiymətləri $n=1$, $l =0$, $m_l=0$ ilə xarakterizə olunur. Onların vəziyyəti yalnız spin kvant ədədinin qiymətlərinə görə fərqlənir. Elektronlardan biri üçün $m_s = +\frac{1}{2}$, digəri üçün $m_s = -\frac{1}{2}$ qiymətini alır. Buna görə də helium atomunda iki elektron Pauli prinsipinə uyğun olaraq eyni kvant özəyində yerləşir. Beləliklə, hidrogen atomunda formalaşan $1s^1$ elektron konfigurasiyası helium atomunda tamamlanır ($1s^2$) və K-təbəqəsinin elektron tutumu maksimuma çatır. Tamamlanmış xarici təbəqə atomun davamlılığını artırır. Aşağıda hidrogen və helium elektron formullarının sxemləri verilir:



İkinci dövr litium elementi ilə başlanır. Litium atomunda nüvənin yükü (+3) üç elektronun yükü ilə tarazlıqda olur. Elektronlardan ikisi helium atomunda olduğu kimi birinci energetik səviyyəni tuturlar. Birinci energetik səviyyədə kvant ədədlərinin mümkün qiymətlərinə uyğun olan yerlərin hamısı iki elektronla tutulduğuna görə üçüncü elektron ikinci enerji

burada L – dövrdə olan elementlərin sayı, n – dövrün nömrəsidir. Bu tənliklə hesablama apararkən $\frac{n}{2}$ ifadəsinin tam hissəsi götürülür. Məsələn, $n=7$ olduqda $\frac{7}{2}=3,5$ əvəzinə onun tam hissəsini, yəni 3-ü götürmək lazımdır. Bu qiyməti tənlikdə yazsaq, yeddinci dövrdə elementlərin sayını alarıq:

$$L = 2 \left[\left(\frac{n}{2} \right) + 1 \right]^2 = 2(3+1)^2 = 32$$

Dövrələrin uzunluğunu təyin etmək üçün aşağıdakı üsuldən də istifadə olunur:

$$\text{tək dövrlərin uzunluğu: } L_n = \frac{(n+1)^2}{2} \quad (\text{II.89})$$

$$\text{cüt dövrlərin uzunluğu: } L_n = \frac{(n+2)^2}{2} \quad (\text{II.90})$$

burada L –dövrdə elementlərin sayı, n –dövrün nömrəsidir.

Göstərilən formulların köməyi ilə dövrlərdə elementlərin sayını asanlıqla təyin etmək olur. Dövrələrdə elementlərin sayı energetik səviyyələrdə elektronların maksimum sayına 2 – 8 – 18 – 32 uyğundur.

6. Dövrələr (I dövr müstəsna olmaqla) s – elementi ilə başlanır, p – elementi ilə sona çatır. Dövrədən dövrə keçdikcə s – və p – elementlərinin elektron quruluşunun təkrarı dövriliyin təzahürüdür. Dövrə sistemdə d – və f – elementlərinin növbələşməsi də onların xassələrinin dövriliyi ilə əlaqədardır.

Dövrə sistemdə elementlərin mövqeyindən asılı olaraq atomların elektron təbəqələrinin tamamlanması ardıcılığını nəzərdən keçirək.

I–III dövrlərin elementləri. Birinci dövrün elementlərinin atomlarında elektronlar nüvəyə yaxın olan K-təbəqəsində yerləşirlər. $N=2n^2$ formuluna görə K-təbəqəsində ikidən artıq

3. Elementlərin fiziki və kimyəvi xassələri onların atomlarında müəyyən sayda elektronların olması ilə deyil, birinci növbədə elektron təbəqələrinin quruluşu ilə müəyyən olunur.
4. Energetik səviyyələrin elektron tutumu $2n^2$, yarım səviyyələrin isə $2(2l+1)$ ifadəsinə uyğun gəlir. Kimyəvi elementlərin mövcud sayını əks etdirən dövri sistem cədvəlində atomların elektron quruluşunda yalnız birinci dörd energetik səviyyədə elektronların sayı $2n^2$ ifadəsinə uyğundur.

n	1	2	3	4	5	6	7
$2n^2$	2	8	18	32	50	72	98
Mövcud say.....	2	8	18	32	32	18	

Buna səbəb hazırda məlum olan elementlərin atomlarında nəzəri cəhətdən mümkün olan yarım səviyyələrin hamısının elektronlarla tamamlanmamasıdır. Məsələn, beşinci energetik səviyyədə əlavə kvant ədədinin (l) qiymətlərinə əsasən ($l=0, 1, 2, 3, 4$) s, p, d, f, g yarım səviyyələrinin olması mümkündür. Bu yarım səviyyələrin elektron tutumuna görə beşinci energetik səviyyədə 50 elektron olmalıdır. Lakin bu sayın 32 olması nəzəri və təcrübi üsullarla təsdiq edilmişdir. Hesablamalar göstərir ki, beşinci energetik səviyyədə yalnız s, p, d, f yarım səviyyələrinin tamamlanması mümkündür. g – yarım səviyyəsinin tamamlanması səkkizinci dövrdən başlanmalıdır. Nəzəri hesablamalara görə beşinci enerji səviyyəsinin 18 elektronu ($50-32=18$) g – yarım səviyyəsinin elektronlarıdır $2(2l+1)=2(2\cdot4+1)=18$.

5. Dövrün uzunluğu dövrdə olan elementlərin sayı ilə müəyyən olunur. Elementlərin sayı L aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$L = 2 \left[\left(\frac{n}{2} \right) + 1 \right]^2 \quad (II.88)$$

elementləri I A və II A qruplarında, p – elementləri III A, IV A, V A, VI A, VII A, VIII A qruplarında, d – elementləri I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B, VIII B (dəmir, kobalt və nikel yarımqrupları daxildir) qruplarında, f – elementləri isə III B və IV B qrupları arasında yerləşirlər.

2.8. DÖVRİ QANUN VƏ ATOMLARIN ELEKTRON QURULUŞU

Atomun quruluşu haqqında nəzəriyyə kəşf olunduqdan sonra alimlər dövri qanunun mahiyyətini daha dəqiq izah etməyə nail oldular. Məlum oldu ki, dövri sistem elmi faktların sadə ümumiləşdirilməsi deyil, əsas fiziki qanunauyğunluqların nəticəsidir. Elementlərin xassələrinin dövri dəyişməsinin əsasında nüvənin yükünün artması ilə əlaqədar olaraq müəyyən tip elektron konfigurasiyasının dövri təkrarı durur. Sərbəst atomların xassələrinin öyrənilməsi elementlər arasında qarşılıqlı təsirlərin mexanizmini və kimyəvi birləşmələrin xassələrinin dövri dəyişməsinə izah etməyə imkan verdi. Bütün bunlar dövri sistemin fiziki mahiyyətini açdı. Buna görə də elementlərin və onların birləşmələrinin xassələrinin dövriliyi haqqında təlimin sonrakı inkişaf mərhələsi fiziki dövr adlanır.

Kimyəvi elementlərin dövri sistemi atomların elektron quruluşunu əks etdirir. Atomun elektron quruluşu nüvənin müsbət yükü və ya elementin dövri sistemdəki sıra nömrəsi ilə müəyyən olunur. Atomun quruluşu ilə elementlərin dövri sistemi arasında aşağıdakı əlaqələr mövcuddur:

1. Eyni dövrdə yerləşən bütün elementlərin atomları baş kvant ədədi ilə müəyyən olunan eyni sayda energetik səviyyəyə malikdirlər.
2. Nüvənin müsbət yükü elementin dövri sistemdəki sıra nömrəsinə uyğun gəlir. Neytral atomda elektronların sayı nüvənin müsbət yüklərinin sayına bərabərdir.

2.7.1. KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN DÖVRI SİSTEMİNİN MÜASİR FORMALARI

Dövri sistem kimyəvi elementlərin dövri qanuna əsaslanan təsnifatıdır. Dövri sistemi təsvir etmək üçün cədvəl, qrafik, spiral, tənlik və modellərdən istifadə olunmuşdur. Məsələn, de Şankurtua dövri sistemi əyrilərlə, Baumqauer spiral quruluşla, Kleçkovski tənliklə göstərməyə üstünlük verirdilər. Lakin dövri sistemin qanunauyğunluqlarını aydın dərk etməyə imkan verən ən əhəmiyyətli forması cədvəldir. Hazırda dövri sistemin cədvəl formasında təsvirinin 400-dən çox müxtəlif variantı məlumdur.

Elementlərin xassələrinin dövriliyini və onlar arasında analogiyanı daha dəqiq əks etdirən cədvəl formalarını Bauner (qısadövrü) və Verner (uzundövrü) təklif etmişlər. Dövri sistemin qısadövrü cədvəl forması yeddi dövrədən və səkkiz qrupdan ibarətdir. Elementlərin üfüqi sıraları dövrləri əmələ gətirirlər.

Kiçik dövrlər (I,II,III) bir sıradan, böyük dövrlər (IV, V, VI, VII) iki sıradan (tək və cüt sıralar) təşkil olunmuşlar. Lantanoidlər və aktinoidlər əsas cədvəldən sonra iki sırada yerləşdirilmişdir.

Cədvəldə elementlərin şaquli sırası qrup adlanır. Qruplar əsas və əlavə yarımqruplara bölünürlər. Əsas yarımqruplar kiçik və böyük dövrlərin, əlavə yarımqruplar isə yalnız böyük dövrlərin elementlərindən təşkil olunmuşlar. Əsas və əlavə yarımqruplar uzundövrü cədvəlin müvafiq olaraq A və B qruplarına uyğun gəlir.

Hazırda 109 kimyəvi element məlumdur. Birinci dövrdə 2 element, ikinci və üçüncü dövrlərin hər birində 8 element, dördüncü və beşinci dövrlərin hər birində 18 element, altıncı dövrdə 32 element, tamamlanmamış yeddinci dövrdə isə 23 element yerləşir.

Uzundövrü cədvəl formasında dövrün bütün elementləri bir sırada yerləşdirilmişdir. Xassələrinə görə oxşar olan elementlər şaquli istiqamətdə qruplar əmələ gətirirlər. s –

Dövri qanun kəşf olunan dövrdə yalnız 63 elementin məlum olması, atomun quruluşu haqqında məlumatlar olmadığına görə fiziki qanuna uyğunluqların nəzərə alınmaması, atom kütləsinin elementin dövri dəyişən yeganə xassəsi kimi qəbul edilməsi və s. dövri sistemin quruluşunda müəyyən ziddiyyətlər yaradırdı. Belə ki, dövri sistemdə hidrogenlə uran arasında yerləşən elementlərin sayını atom kütlələrinə görə təyin etmək mübahisə doğururdu.

XIX əsrin sonu və XX əsrin əvvəllərində dövri qanunun fiziki mahiyyətinin açılması istiqamətində alimlərin apardıqları işlər atomun quruluşunun öyrənilməsini sürətləndirmişdir. Atomun quruluşuna dair əldə edilmiş böyük nailiyyətlərin sayəsində dövri qanun və elementlərin dövri sistemi təkmilləşmiş və mövcud ziddiyyətlər aradan götürülmüşdür. İngilis alimi Mozli elementlərin rentgen spektrlərini öyrənərkən müəyyən etmişdir ki, elementin atomunun müsbət yükü ədədi qiymətcə onun dövri sistemindəki sıra nömrəsinə bərabərdir. Mozli qanunundan məlum oldu ki, elementin dövri dəyişən xassələri atom kütləsi ilə deyil, nüvənin müsbət yükünün qiyməti ilə əlaqələndirilməlidir. Mozli qanunu dövri sistemdə hidrogenlə, o dövrdə sonuncu element sayılan uran arasında yerləşən elementlərin sayını dəqiqləşdirdi. Bununla da bir çox mübahisəli məsələlər həll edildi. Nüvələrin yükü əsas götürülməklə arqon və kaliumun, tellur və yodun, kobalt və nikelin dövri sistemdə yerləri dəqiq müəyyən olundu. Məlum oldu ki, birinci dövrdə hidrogenlə helium arasında başqa element yerləşmir.

Mozli qanunu dövri qanun və elementlərin dövri sistemini, həmçinin bir çox kimyəvi anlayışları təkmilləşdirdi. Atom kütləsinə əsaslanan ilkin variantdan fərqli olaraq dövri qanunu aşağıdakı kimi ifadə etmək qəbul olundu:

Elementlərin, eləcə də onların birləşmələrinin forma və xassələri atom nüvələrinin yükündən dövri surətdə asılıdır. Bununla əlaqədar olaraq element anlayışına aşağıdakı tərif verildi:

Nüvələrinin yükü eyni olan atomlar növünə kimyəvi element deyilir.

terminə malik olan atomlarda tək elektronların sayı sıfıra bərabər olur. Bunlara qələvi torpaq metalları, sink, kadmium, civə, palladium elementləri aiddir.

Term atomun fiziki xassəsidir. Elementin əsas kimyəvi xassəsi olan valentlik termə əlaqəlidir. Valentlik multiplətdən bir vahid kiçik olur $V=M-1$. Məsələn, 3P termi ilə xarakterizə olunan karbon atomu normal halda iki valentlidir ($V=3-1=2$).

Atom termləri elementlərin xassələrinin dövriliyini izah etməyə imkan verir. Dövlərdə termlərin multiplətdi soldan sağa doğru dövrü olaraq dəyişir. Eyni qrupda yerləşən s^- və ya p^- elementləri eyni termə xarakterizə olunurlar. Məsələn, birinci qrupun s^- elementlərini 2S , ikinci qrupun s^- elementlərini 1S , üçüncü qrupun p^- elementlərini 2P termi və s. xarakterizə edir.

2.7. DÖVRİ QANUN VƏ KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN DÖVRİ SİSTEMİ

Kimyəvi elementlərin təsnifatı sahəsində fransız alimi de Şankurtua, ingilis alimləri Odling və Nyulends və bir çox başqalarının apardıqları işlərin böyük əhəmiyyətinə baxmayaraq, dövrü qanunun kəşfində əsas xidmətlər rus alimi Dmitri İvanoviç Mendeleevə və alman alimi Yulius Lotar Meyerə məxsusdur. Onlar bir-birindən asılı olmayaraq kimyəvi elementlərin xassələrinin atom kütlələrinin dövrü funksiyası olduğunu kəşf etmişlər.

Dövrü qanunun kəşfi kimyəvi elementlərin təbii təsnifatının əsasını qoymuş, atomun quruluşunun öyrənilməsində mühüm rol oynamışdır.

Dövrü qanunun kəşfi kimyəvi elementlərin və onların birləşmələrinin xassələrinin ümumiləşdirilməsi nəticəsində mümkün olmuşdur. Buna görə də başlanğıc mərhələdə dövrü qanunun inkişafı elementlərin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri və əmələ gətirdikləri birləşmələrin tərkibi və xassələrinin öyrənilməsinə əsaslanırdı. Bu mərhələ dövrü qanunun inkişafında kimyəvi dövr adlanır.

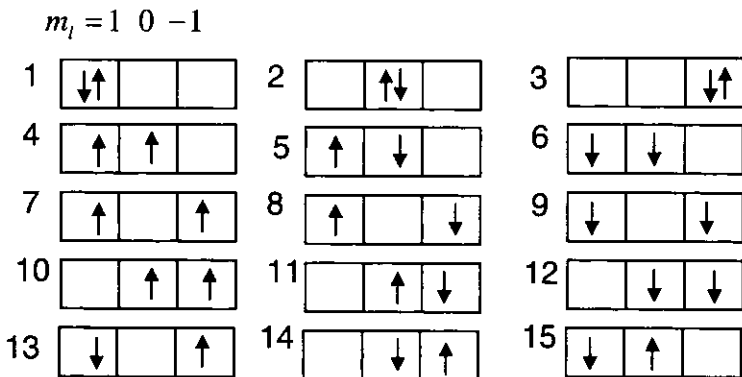
mümkün variantları 1S , 1D , 3P termləri ilə təyin olunur. $(2S+1)(2L+1)$ ifadəsində onlar üçün əvvəldə hesablanmış spin multipletliyi və L-in qiymətlərini ($L=0$, $S=0$; $L=2$, $S=0$; $L=1$, $S=1$) yazmaqda termlərə daxil olan mümkün vəziyyətlərin sayını tapmaq:

$$^1S \text{ termi } 1(2L+1) = 1(2 \cdot 0 + 1) = 1$$

$$^1D \text{ termi } 1(2L+1) = 1(2 \cdot 2 + 1) = 5$$

$$^3P \text{ termi } 3(2L+1) = 3(2 \cdot 1 + 1) = 9$$

Termlərdə birləşən vəziyyətlərin sayı göstərir ki, $(1+5+9=15)$ karbon atomunun $2p^2$ enerji səviyyəsində elektronların paylanması üçün 15 variantı mümkündür:



Hundun birinci və ikinci qaydalarına əsasən 3P termi karbon atomunun normal halını xarakterizə edir. Ən az enerjiyə malik olan 3P termi əsas term adlanır. Elektronların paylanması göstərilən variantlarından 4,6,10,12 3P – terminə uyğundur.

Termin spin multipletliyi atomda tək elektronların sayını təyin etməyə imkan verir. Tək elektronların sayı multiplelikdən (M) bir vahid az olur. Məsələn, natrium atomunun enerji səviyyəsi 2S termi ilə xarakterizə olunur. $M=2$ olduğuna görə natrium atomunda $2-1=1$ tək elektron olmalıdır. Doğrudan da natrium atomunda ($Z=11$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ bir tək elektron var. Oksigen üçün 3P termi xarakterikdir. Bu, oksigen atomunda iki tək elektronun olduğunu göstərir. 1S

cü elektron üçün $l_3 = 1$, $s_3 = \frac{1}{2}$ olduğunu bilərək L' və S' -i hesablayaq:

$$L' = L + l_3 = 0 + 1 = 1$$

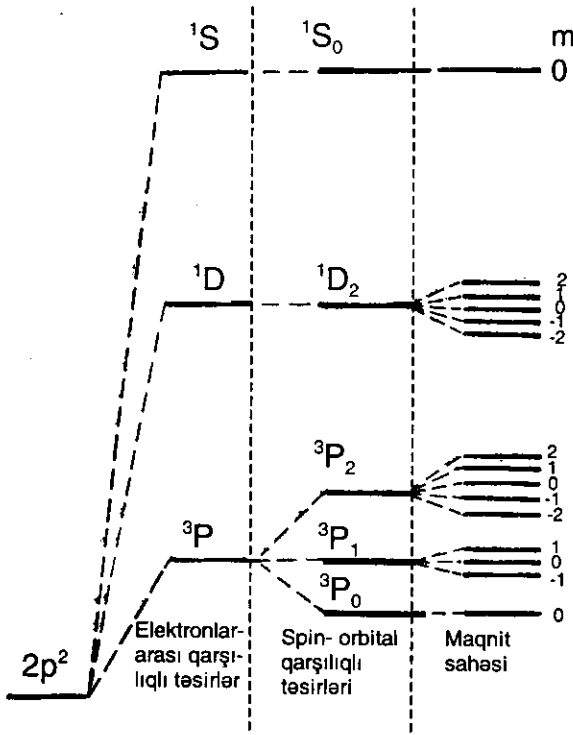
$$S' = S + s_3 = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Rassel-Saunders sxemi və termin ifadəsinə ^{2S+1}L əsasən L' və S' -in tapılmış qiymətlərinə uyğun olan halın termi 2P müəyyən edilir. Göstərilən qayda ilə 1D , 3P və həmçinin p^3 – elektron sistemində spin-orbital və maqnit sahəsinin təsirindən əmələ gələn termlər təyin olunur.

Rassel-Saunders qaydasını sıra nömrəsi 30-a qədər olan elementlərə tətbiq etdikdə yaxşı nəticələr alınır. Lakin ağır metalların və güclü ionlaşmış atomların kvant halını bu qaydaya əsasən təyin etmək əlverişli olmur. Belə sistemlərə Rassel-Saunders qaydasını tətbiq etmək üçün verilmiş elektron sistemində hər bir elektronun spininin s özünün orbital bucaq momenti l ilə qarşılıqlı təsiri nəzərə alınır. s və l qarşılıqlı təsiri hər bir elektron üçün spin-orbital momenti əmələ gətirir və kvant ədədi j ilə xarakterizə olunur. Ayrı-ayrı elektronların spin-orbital momentləri toplanaraq atomun orbital momentini J əmələ gətirirlər.

Atom termlərindən kimyada geniş istifadə olunur. Belə ki, orbitallarda elektronların paylanması mümkün variantları, atomda tək elektronların sayı, elementlərin valentliyi və s termlərə əsasən təyin edilir.

Hər bir term özündə müəyyən sayda vəziyyətləri $(2S+1) \cdot (2L+1)$ birləşdirir. L və S -in müəyyən qiymətlərinə uyğun gələn termə M_L və M_S -in bütün qiymətləri daxildir. Buna görə də verilmiş enerji səviyyəsini xarakterizə edən termləri təyin etməklə elektronların paylanması Pauli prinsipi ilə yol verilən mümkün variantlarının sayını müəyyən etmək olur. Məsələn, karbon atomunun $2p^2$ enerji səviyyəsində iki elektronun p – orbitallarında paylanması



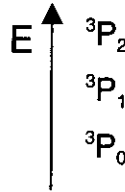
Şəkil 12. Müxtəlif təsirlərdən karbon atomunun $2p^2$ – enerji səviyyəsində əmələ gələn termlər.

p - orbitalında üç elektron olan sistemin termlərini təyin etmək üçün p – orbitalında iki elektron olan halın termlərinin orbital və spin momentlərini üçüncü elektronun orbital və spin momentləri ilə toplamaq lazımdır. Bunun üçün üç elektrondan ibarət olan sistemin ümumi orbital momentini L' -lə, ümumi spin momentini isə S' -lə işarə edək. Onda $L' = L + l_3$, $S' = s + s_3$ olar. Burada L – iki elektronun ümumi orbital momenti, S – ümumi spin momenti, l_3 – üçüncü elektronun orbital bucaq momenti, s_3 – üçüncü elektronun spin momentidir. p^2 – elektron sistemində elektronlararası qarşılıqlı təsirlərdən əmələ gələn altı termdən üçünün 1S , 1D , 3P Pauli prinsipinə görə mümkün olması əvvəldə verilmişdir. 1S üçün $L=0$, $S=0$, üçün-

Spin-orbital qarşılıqlı təsirində əmələ gələn termləri enerji ardıcılığı ilə yerləşdirmək üçün Hundun üçüncü qaydasından istifadə olunur.

III qayda. *Orbital yarıdan az dolduqda J-un qiyməti kiçik olan term, yarıdan çox olduqda J-un qiyməti böyük olan term davamlı olur.*

Orbital yarıdan az dolduqda $J=L-S$ qiymətinə uyğun olan term, yarıdan çox dolduqda $J=L+S$ qiymətinə uyğun olan term davamlı olur. Karbon atomunun $2p^2$ – orbitalı yarıdan az dolduğuna görə 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 termləri enerji ardıcılığına görə aşağıdakı kimi yerləşirlər:



Maqnit sahəsinin təsirindəki termlər şaxələnir. Şaxələnmələrin sayı $2J+1$ formulu ilə təyin olunur. 1S_0 və 3P_0 termləri üçün $J=0$ olduğuna görə şaxələnmirlər. Bu termlərin spin-orbital multipletliyi $2J+1=2\cdot 0+1=1$ qiymət alır. 3P_1 termi üç ($2\cdot 1+1=3$), 1D_2 və 3P_2 termlərinin hər biri beş ($2\cdot 2+1=5$) termə şaxələnilir. Maqnit sahəsinin təsirindən alınan termlərin sayı J-un qiymətinə əsasən maqnit kvant ədədinin qiymətinə uyğun olaraq müəyyən olunur. Xarici maqnit sahəsinə münasibətdə səmtlənmələrin sayı $+J\dots 0\dots -J$ qiymətləri alır. $J=1$ olduqda belə qiymətlər $+1, 0, -1$, $J=2$ olduqda $+2, +1, 0, -2, -1$ olur.

Beləliklə, karbon atomunun enerji səviyyəsi ($2p^2$) elektronlararası qarşılıqlı təsirlərdən üç, spin-orbital qarşılıqlı təsirlərdən beş, xarici maqnit sahəsinin təsirindən on beş termə şaxələnir. Termlərin sxemi 12-ci şəkildə verilir.

Elektron konfigurasiyasında ikidən çox elektron olan sistemin termlərini təyin etmək üçün əvvəlcə göstərilən qayda ilə iki elektronun termləri tapılır və onların orbital və spin momentləri üçüncü, dördüncü və s. elektronların orbital və spin momentləri ilə toplanır.

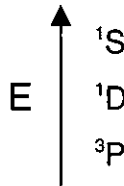
Atomun elektron konfigurasiyasına uyğun gələn termlərin sayı Pauli prinsipi ilə məhdudlaşır. Buna görə də $2p^2$ enerji səviyyəsi üçün yalnız 1S , 3P , 1D termləri mümkündür. Bu onu göstərir ki, karbon atomu normal halda elektronların qarşılıqlı təsirindən üç termə şaxələnir.

Termlər enerjilərinə görə fərqlənirlər. Normal halın termlərinin enerji ardıcılığını müəyyən etmək üçün Hundun birinci qaydasından istifadə olunur. Birinci qaydanı (2.4-2) termlərə tətbiq etdikdə aşağıdakı kimi ifadə olunur: **termlər e^l yerləşirlər ki, spin multipletliyi maksimum olsun.**

3P , 1D , 1S termlərindən ən az enerjiyə malik olanı spin multipletliyi böyük olan 3P termidir. Birinci qaydaya görə spin multipletliyi böyük olan term davamlı olur. Spin multipletlikləri bərabər olan hallarda termlərin enerji ardıcılığını müəyyən etmək üçün Hundun ikinci qaydası tətbiq olunur.

II qayda. Spin multipletliyi bərabər olan hallarda L-in qiyməti böyük olan term davamlı olur.

1D termi üçün $L=2$, 1S – termi üçün $L=0$ olduğundan 1D termi davamlıdır. Beləliklə, Hundun birinci və ikinci qaydalarına əsasən göstərilən termlər enerjilərinə görə aşağıdakı ardıcılıqla yerləşirlər:



Spin-orbital qarşılıqlı təsiri olduqda termlərin şaxələnməsi davam edir. Şaxələnmələrin sayı J -un qiyməti ilə təyin olunur. 1S , 1D , 3P termləri üçün L və S -in qiymətlərini $J=L+S$; $L+S-1$; $L-S$ ifadələrində yazsaq, 1S termi üçün $J=0$, 1D termi üçün $J=2$, 3P termi üçün $J=2, 1, 0$ qiymətlərini alırıq. J -un qiyməti termin işarəsinin sağında aşağıda yazılır. 1S_0 və 1D_2 termləri üçün J bir qiymət aldığına görə onlar şaxələnmirlər. 3P termi J -un qiymətlərinə uyğun olaraq üç termə 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 şaxələnir.

göstərilir. Termdə spin orbital qarşılıqlı təsiri nəzərə alındıqda termin işarəsinin sağında aşağıda spin-orbital kvant ədədi yazılır: $^{2S+1}L_J$.

Termlər yalnız xarici enerji səviyyələrində yerləşən tamamlanmamış yarım səviyyələrin elektronları üçün təyin olunur. Tamamlanmış səviyyələrin elektron sisteminin orbital, spin və tam hərəkət miqdarı momentləri sıfıra bərabərdir: $L=0$, $S=0$, $J=0$. Belə halların yalnız bir termi (1S_0) olur.

Karbon atomu misalında müxtəlif enerji vəziyyətləri üçün xarakterik olan termlərin təyin olunması qaydası ilə tanış olaq. Normal halda karbon atomunun elektron konfigurasiyası $1s^2 2s^2 2p^2$ formulu ilə göstərilir. L- və S-in qiymətləri yalnız $2p^2$ elektronlarına görə təyin olunur. L və S elektronun orbital bucaq momenti və spinə görə müvafiq olaraq aşağıdakı qiymətləri alırlar:

$$L = l_1 + l_2; l_1 + l_2 - 1; l_1 - l_2 \quad (II.86)$$

$$S = s_1 + s_2; s_1 + s_2 - 1; s_1 - s_2 \quad (II.87)$$

$2p^2$ enerji səviyyəsində yerləşən birinci və ikinci elektron üçün l və s-in qiymətlərini (müvafiq olaraq $l_1 = 1$, $s_1 = \frac{1}{2}$,

$l_2 = 1$, $s_2 = \frac{1}{2}$) bu ifadələrdə yazdıqda $L=2, 1, 0$ və $S=1, 0$

alınır. L və S-in tapılmış qiymətlərinə uyğun olan termləri təyin etmək üçün Rassel-Saunders sxemində L-in ədədi qiymətinə uyğun gələn termin işarəsi tapılır və ^{2S+1}L ifadəsində L-in əvəzinə həmin işarə yazılır. Məsələn, $L=0$ olduqda sxemdə termin işarəsi S-dir (termin bu işarəsi ilə elektronun spinini qarışdırmaq olmaz). Termin işarəsi məlum olduğdan sonra $S=0$ halı üçün spin multipletliyinin qiyməti ($2 \cdot 0 + 1 = 1$) termin işarəsinin solunda yuxarıda yazılır: 1S . Bu $L=0$, $S=0$ halının termidir. Göstərilən qayda ilə hesablamalar apardıqda $L=0$, $S=1$; $L=1$, $S=0$; $L=1$, $S=1$; $L=2$, $S=0$; $L=2$, $S=1$ halları üçün müvafiq olaraq 3S , 1P , 3P , 1D , 3D termləri alınır. Beləliklə, karbon atomunun $2p^2$ enerji səviyyəsinin normal halına altı term uyğun gəlir.

Multipletliyi müxtəlif olan hallar və onların adları

S	M_s	$2S+1$	Adı
0	0	1	Sinqlet
1/2	-1/2; +1/2	2	Duplet
1	-1; 0; +1	3	Triplet
3/2	-3/2; -1/2; +1/2; +3/2	4	Kvartet

Atomun mümkün olan müxtəlif enerji vəziyyətləri orbital bucaq momentləri cəminin \vec{M} səmtlənməsinin müxtəlifliyi, spin multiplanetliyi və spin-orbital multiplanetliyi hesabına yaranır. Atomda belə halların bir çoxu cırılşmışdır. Xarici təsirlər cırılşmanı götürür.

Atomun kvant halı termə göstərilir. Term anlayışı ilk dəfə spektr xətlərinin multiplanet quruluşunu öyrənərkən meydana çıxmışdır. Sonralar atom və ya ionun kvant halını xarakterizə etmək üçün tətbiq olunmuşdur. Term-atomun kvant-enerji halını xarakterizə edən kvant ədədləri qiymətlərinin dəstidir. Term spektr xətlərinin toplusudur. Sərbəst atomun halını xarakterizə edir. L və S-in verilmiş qiymətlərinə uyğun olan enerji səviyyələrinin cəmi termə göstərilir.

Rassel və Saunders atomun enerji vəziyyətini termlərlə göstərmək üçün 1925-ci ildə spektrlərin işarələrinə əsaslanaraq sxem vermişlər. Sxemə atomun orbital kvant ədədinin L mümkün qiymətləri və onların işarələri daxildir:

$$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5$$

S P D F G H

Spektr seriyaları ilə qarışdırmamaq üçün termlərin işarələri latın əlifbasının böyük hərfləri ilə göstərilir. Elektronlararası qarşılıqlı təsirdə L və S-in verilmiş qiymətlərinə uyğun gələn vəziyyətin termi ^{2S+1}L ifadəsi ilə təyin olunur. Bu ifadə də L-in ədədi qiymətinin əvəzinə termin işarəsi (S, P, D və s.) yazılır. Termin işarəsinin solunda yuxarıda spin multiplanetliyi ($2S+1$)

Atomun maqnit kvant ədədi ayrı-ayrı elektronların maqnit kvant ədədlərinin cəmidir:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + \dots m_{l_n}$$

Maqnit kvant ədədi M_L aşağıdakı qiymətləri ala bilər:

$$M_L = L, L-1, L-2, L-3, \dots - L \quad (II.83)$$

Spin kvant ədədi ayrı-ayrı elektronların spinlərinin cəmidir:

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots s_n$$

Bir çox hallarda ayrı-ayrı elektronların spin bucaq momentlərinin cəmindən M_S istifadə olunur:

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + \dots m_{s_n}$$

Spin bucaq momenti aşağıdakı qiymətləri ala bilər:

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots - S \quad (II.84)$$

Ayrı-ayrı elektronların spinindən (+1/2 və ya -1/2) fərqli olaraq spinlərin cəmi tam və kəsr ədədlər, həmçinin sıfıra bərabər ola bilər. M_S – hallarının sayı $2S+1$ ifadəsi ilə təyin olunur. Buna spin multipletliyi deyilir. Spinlərin cəminin Σ_S verilmiş qiymətlərinə əsasən M_S -in mümkün qiymətləri II.84 ifadəsi ilə tapılır (cədvəl 2).

Atomun spin-orbital momentlərinin cəmi daxili kvant ədədi J ilə xarakterizə olunur. L və S -in qiymətlərindən asılı olaraq J kvant ədədi $L+S$ -dən $L-S$ -ə qədər bir-birindən bir vahid fərqli qiymətlər alır:

$$J = L+S; L+S-1; L+S-2; \dots L-S \quad (II.85)$$

Belə qiymətlərin sayı $2J+1$ -ə bərabərdir. Bu ifadə spin-orbital multipletliyi adlanır.

tərəfindən spektrlərin multiplət quruluşunu izah etmək üçün tətbiq olunmuşdur. Multipletlik-xarici sahənin (elektrik və ya maqnit) təsirindən elektronun vəziyyətində yaranan enerji fərqi nəticəsində spektr xətlərinin şaxələnməsidir.

Artıq məlumdur ki, atomda elektronun vəziyyəti dörd kvant ədədi ilə xarakterizə olunur. Lakin elektronun enerjisini s, p, d və f vəziyyətləri vasitəsilə ifadə edərkən kvant ədədlərindən yalnız ikisi (n və l) nəzərə alınır. Elektronlararası itələmələr və spin-orbital qarşılıqlı təsirləri nəzərə alınmadığına görə cırlaşma güclü olur. Spektrlərin təhlili göstərmişdir ki, elektronlararası itələmələr və spin-orbital qarşılıqlı təsirləri zəif olsalar da onların təsirindən tamamlanmamış yarım səviyyənin elektronlarının yerləşdiyi enerji səviyyəsində cırlaşma aradan götürülür. Buna görə də atomun kvant halını xarakterizə etmək üçün göstərilən qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmalıdır.

H.N.Rassel və F.A.Saunders atomun elektron quruluşunun öyrənilməsi sahəsində mühüm kəşflər etmişlər. Onlar elektrik boşalması və ya başqa üsulların köməyi ilə həyəcanlandırılmış atomların buraxdıqları spektrlərin dalğa uzunluqlarını təyin etməyin prinsiplərini öyrənərkən elektronlararası qarşılıqlı təsirlərin Rassel-Saunders rabitəsi və ya LS – rabitəsi adlanan növünü aşkar etmişlər. Müəyyən olunmuşdur ki, atomda elektronların orbital bucaq momentləri (\vec{M}_i) toplanaraq atomun ümumi orbital bucaq momentini (\vec{M}), spin bucaq momentləri (m_s) toplanaraq ümumi spin bucaq momentini (M_s) əmələ gətirirlər. Ümumi spin və orbital bucaq momentləri vektorlarının toplanmasından spin-orbital qarşılıqlı təsiri (J-yot) yaranır.

Atomun tam kvant halını xarakterizə etmək üçün atom kvant ədədlərindən istifadə olunur. Atom kvant ədədi ayrı-ayrı elektronların deyil, verilmiş kvant ədədi həddində elektron sisteminin halını xarakterizə edir.

Atomun orbital kvant ədədi L orbital bucaq momentlərinin cəmini müəyyən edir: $|M| = \sqrt{L(L+1)}$

xarakterizə olunur. Elektronlar daha davamlı hala keçməklə elementlərin kimyəvi aktivliklərini təmin edirlər. Üçüncü zonada valent elektronları yerləşir. Bu zona atomda zəif birləşmiş elektronlarla əlaqəli olan hadisələrin baş verdiyi böyük sahədir. «Kimyəvi» zona adlandırılan bu sahədə metalların birinci növ keçiriciliyi, metal kristallarında metal rabitəsi, metalların yarımkəçiriciliyi, bəsit və mürəkkəb maddələrin molekullarında kimyəvi rabitənin yaranması, kompleksmələgəlmə, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları, fotokimyəvi reaksiyalar, nüvə şüalanmalarının təsirindən qazların ionlaşması, bəzi metalları közərtədikdə xarakter rəngin əmələ gəlməsi və s. hadisələr baş verir.

«Kimyəvi» zona əsas yarımqrup elementlərinin bir, əlavə yarımqrup elementlərinin iki enerji səviyyəsini əhatə edir. Bu zona f – elementlərində daha geniş olur. Elementin sıra nömrəsi artdıqca «kimyəvi» zonanın elektron konfigurasiyası dövrü dəyişir.

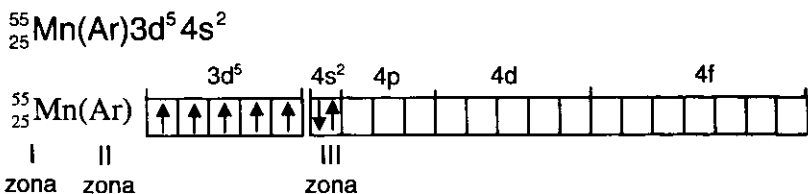
Atomun elektron quruluşunda üçüncü zonadan sonra sərbəst enerji səviyyələri, yarımsəviyyələr və onlara aid olan boş orbitallardan ibarət olan dördüncü zona yerləşir. Atomların yüksək həyəcanlanmış hallarında valent elektronlarının bu zonaya keçməsi mümkündür. Elektromənfiliyinə görə kəskin fərqlənən elementlərin atomları arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı ion rabitəsinin əmələ gəlməsi dördüncü zona vasitəsi ilə həyata keçirilir.

2.6. ATOM TERMLƏRİ

Spektroskopiyada çoxelektronlu atomların vəziyyətini xarakterizə etmək üçün elektron konfigurasiyasında hər bir elektronun enerjisi, orbital bucaq momenti və spin bucaq momentinin qiymətlərindən istifadə olunur. Belə ki, elektron sisteminin vəziyyətini xarakterizə edən parametrlərin hər birinin ümumi qiyməti ayrı-ayrı elektronların müvafiq qiymətlərinin toplanması üsulu ilə təyin olunur. Bu üsul 1925-ci ildə Amerika alimləri astronom H.N.Rassel və fizik F.A.Saunders

göstərilir. Elektron «uçurumu» atomlarda yarıya qədər dolmuş nd^5 və ya tam dolmuş nd^{10} davamlı elektron konfigurasiyalarının əmələ gəlməsi ilə nəticələndiyinə görə energetik baxımdan əlverişlidir.

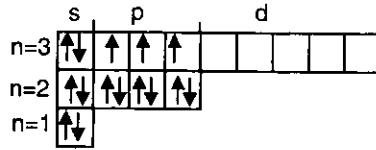
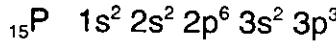
Elektron formullarının qrafik təsviri izolə olunmuş atomun elektron təbəqəsində mühüm fiziki və kimyəvi xassələrlə əlaqəli olan zonaları müəyyən etməyə imkan verir. Bu zonalar haqqında aydın təsəvvürə malik olmaq üçün formulların qrafik təsvirini bir sətirdə yazmaq lazımdır. Belə sxemlərdə enerji səviyyələrini iki, yarımsəviyyələri bir xətlə ayırmaq məsləhət bilinir. Məsələn, manqan ($Z=25$) atomunun elektron quruluşunun qrafik formulu aşağıdakı kimi göstərilir:



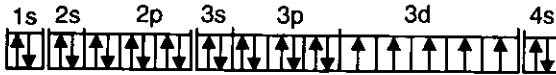
Birinci zona nüvə hadisələrini əhatə edir. Bunlara radioaktiv çevrilmələr, yüksək enerjili hissəciklərin təsirindən yaranan nüvə reaksiyaları və s. aiddir.

İkinci zonaya nüvəyə yaxın yerləşən elektronlarla tam dolmuş enerji səviyyələri aiddir. Bu zona davamlı elektron konfigurasiyasına malikdir, kimyəvi zona sayılmır. Yüzlərlə və minlərlə elektron - volt enerjiyə malik olan γ - şüaları və rentgen şüalarının, yüksək temperaturun (yüz minlərlə və daha yüksək dərəcəli) təsirindən yaranan hadisələri əhatə edir. Elementlərin atomlarının rentgen spektrləri bu zonada əmələ gəlir. Bu zona nüvə reaksiyaları ilə kimyəvi reaksiyaların getdiyi sahələr arasında keçid təşkil edir. Elementin sıra nömrəsi artdıqca bu zona dövrü deyil, sıçrayışla genişlənərək tamamlanmış enerji səviyyələrini tutur.

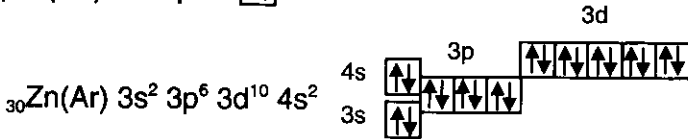
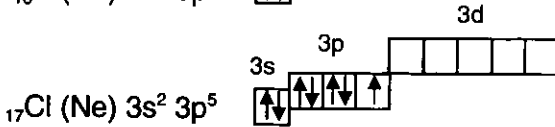
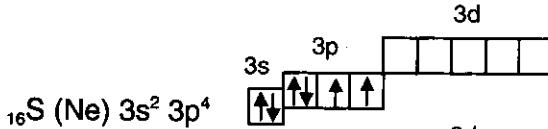
Üçüncü zona atomun elektron təbəqəsində tam dolmamış, boş yarımsəviyyə və orbitalları olan enerji səviyyələrini əhatə edir. Bu zona elektron konfigurasiyasının davamsız olması ilə



Qrafik formulları bir sətirdə də yazmaq olar:

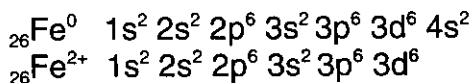


Bir çox hallarda atomların valent elektronlarının yerləşdikləri səviyyə və yarım səviyyələrin minimum enerji prinsipinə uyğun olan sadə sxemlərdən istifadə olunur:

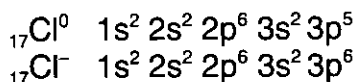


Elektron formullarını yazarkən bəzi elementlərin, məsələn, Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au atomlarının $(n-1)d$ orbitalına elektron «uçurumu» nəzərə alınmalıdır. Belə ki, xrom atomunun $4s^2$ elektronlarından biri $3d^4$ orbitalına keçdiyi üçün onun elektron formulu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ kimi yazılmalıdır. Palladium ($Z=46$) atomunda elektron «uçurumu» daha böyük təsirə malik olduğundan $5s^2$ elektronları $4d^9$ orbitalına keçir. Buna görə də palladium atomunun beşinci energetik səviyyəsi olmur. Onun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ formulu ilə

elektron çıxılır. Anion olan halda atomun formulunda xarici elektronların sayına müvafiq sayda elektron əlavə olunur. Məsələn, dəmir atomunun elektron formulunun xarici səviyyəsindən iki elektron çıxsaq, dəmir ionunun Fe^{2+} elektron formulu alınır:

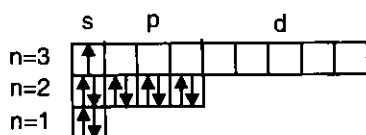
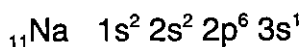


Xlor ionu Cl^- xlor atomuna bir elektron əlavə etməklə alınır. Gösterilən qaydaya uyğun olaraq onun elektron formulu yazılır:



Elektron formuluna görə elementin atomunda enerji səviyyələrinin sayını, hansı dövrə aid olduğunu, elektronların ümumi sayına görə sıra nömrəsini, hər bir səviyyədə elektronların sayını, hansı səviyyə və yarım səviyyənin tamamlandığını və hansının tamamlanmadığını, s^- , p^- , d^- , f^- ailələrindən hansına aid olduğunu təyin etmək olur. Elektron formulları atomların xassələrinə dair bir çox başqa məlumatlara da malikdir. Elektron formullarının qrafik təsviri atomlarda tək elektronların sayını və elementlərin valentliyini təyin etməyə imkan verir.

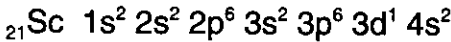
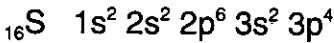
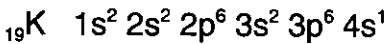
Elektronların kvant özlərində yerləşməsinə təsvir etmək üçün şərti işarələrdən istifadə olunur: \square - orbital, \uparrow - elektron, oxun yuxarıya və ya aşağıya istiqaməti - elektronun spini. Hər bir energetik səviyyədə n^2 , yarım səviyyədə $2l+1$ sayda orbital olduğunu nəzərə alaraq natrium ($Z=11$), fosfor ($Z=15$) və manqan ($Z=25$) atomlarının kvant səviyyələrində elektronların paylanması sxemlərini quraq:



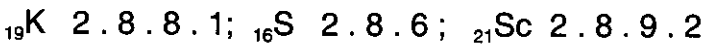
2.5. ATOMLARIN ELEKTRON FORMULLARI ✓

Atomlarda elektronların paylanması qanunauyğunluqları aşkar edildikdən sonra bütün elementlərin atomlarının elektron quruluşunu müəyyən etmək mümkün oldu. Elementlərin bir çox xassələri, dövriliyi onların atomlarının elektron quruluşunda əmələ gələn dəyişikliklərlə izah olunur. Buna görə də kimyada atomların elektron quruluşunun öyrənilməsinə xüsusi əhəmiyyət verilir.

Atomlarda elektronların səviyyə və yarım səviyyələrdə paylanması elektron formulları ilə göstərilir. Bu formulları tərtib edərkən əvvəlcə səviyyənin nömrəsi, sonra yarım səviyyənin hərfi işarəsi və onun sağında yuxarıda elektronların sayı yazılır. Göstərilən ardıcılığa uyğun olaraq kalium ($Z=19$), kükürd ($Z=16$) və skandium ($Z=21$) atomlarının elektron formullarını tərtib edək:



Bir çox hallarda elektron formullarının qısa yazılış formasından da istifadə olunur. Belə formullarda yalnız hər bir energetik səviyyədə olan elektronların sayı göstərilir:



Elektron formullarının tam yazılışını sadələşdirmək üçün formulun solundan hər hansı təsirsiz qazın tamamlanmış elektron quruluşuna uyğun gələn hissəsinin yerinə həmin təsirsiz qazın kimyəvi işarəsi yazılır. Məsələn, ${}_{19}\text{K}$ (Ar) $4s^1$, ${}_{16}\text{S}$ (Ne) $3s^2 3p^4$, ${}_{21}\text{Sc}$ (Ar) $3d^1 4s^2$. Belə yazılış formasından ən çox daha mürəkkəb quruluşlu atomların elektron formullarını tərtib edərkən istifadə olunur. Məsələn, ${}_{57}\text{La}$ (Xe) $5d^1 6s^2$, ${}_{63}\text{Eu}$ (Xe) $4f^7 6s^2$, ${}_{92}\text{U}$ (Rn) $5f^3 6d^1 7s^2$.

İonların elektron formulunu tərtib etmək üçün müvafiq atomların elektron formulu yazılır və xarici səviyyənin elektronlarının sayından kationun yükünə bərabər olan sayda

elektronların orbitallarda paylanması $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ formulu ilə göstərilir. Buna uyğun olan ns və $(n-1)d$ sırasında ns orbitalı həmişə $(n-1)d$ orbitalından əvvəl tamamlanır.

2. $n+l$ cəmi bərabər olan hallarda elektron baş kvant ədədinin (n) qiyməti kiçik olan orbitalı tutur. Bu qaydanı izah etmək üçün skandium atomunda elektronların orbitallarda paylanmasını nəzərdən keçirək. Sıra nömrəsi 20 olan kalsium atomunda $4s$ orbitalı tamamlanmışdır, $3d$ orbitalı isə boşdur. Kalsiumdan sonra yerləşən skandium atomunda ($Z=21$) 21-ci elektron $3d$ - və $4p$ - orbitallarından birini tutmalıdır. Bunların hər ikisində $n+l$ cəmi (müvafiq olaraq $3+2=5$ və $4+1=5$) bərabər olduğu üçün qaydaya görə elektron baş kvant ədədinin qiyməti kiçik olan $3d$ orbitalını tutmalıdır. Buna uyğun olaraq skandium atomunun elektron formulu belə yazılır: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

Lantan ($Z=57$), aktinium ($Z=89$), torium ($Z=90$) müstəsna olmaqla, digər ağır atomlarda orbitalların dolma ardıcılığı $ns < (n-2)f < (n-1)d < np$ saxlanılır. Belə ki, lantan atomunda $6s$ və $6p$ orbitalları arasında yerləşən $4f$ və $5d$ orbitalları üçün $n+l$ cəminin bərabər olmasına baxmayaraq, Kleçkovski qaydasından kənar çıxma nəticəsində elektron $4f$ - orbitalını deyil, $5d$ - orbitalını tutur. Buna oxşar kənar çıxımlar aktinium və torium atomlarında da müşahidə olunur.

Kleçkovski qaydası elementin sıra nömrəsi artdıqca atomların elektron səviyyələrinin dolması ardıcılığının həqiqi qanunauyğunluğunu əks etdirir. Bu qayda kimyəvi elementlərin dövrü sistemində skandium ($3d$), ittrium ($4d$), lantan ($5d$), lantanoidlər ($4f$), aktinoidlər ($5f$) kimi keçid elementləri ailələrinin yaranmasının səbəblərini müəyyən etməyə imkan verir. Normal halda bəzi atomların məsələn, $Cr(24)$, $Cu(29)$, $Mo(42)$, $Pd(46)$, $Ag(47)$, $Gd(64)$, $Au(79)$ elektron quruluşlarında müşahidə olunan kənar çıxımlar yarımsəviyyənin orbitallarının yarıya qədər və tam dolmuş halda xüsusi davamlılığa malik olmaları ilə izah olunur. Belə ki, d - orbitalları üçün d^5 və d^{10} , f - orbitalları üçün f^7 və f^{14} davamlı hallardır.

olması $n+l$ - qruplaşmasının mövcud olmasını təsdiq edir. V.M.Kleçkovskiye görə $n+l$ - qruplaşması neytral çoxelektronlu atomların normal və ona yaxın olan bəzi həyəcanlanmış hallarını əhatə edir. $n+l$ cəmi atomun orbital kvant ədədinin qiyməti böyük olmayan xarici elektronlara aid edilir. Bu elektronlar elementlərin kimyəvi xassələrini müəyyən edir. Buna görə də $n+l$ cəmi ilə əlaqədar olan qanunauyğunluqlar kimyada böyük əhəmiyyətə malikdir. V.M.Kleçkovski çoxelektronlu atomların elektron konfigurasiyasının formalaşması ardıcılığını müəyyən edən qanunauyğunluqları izah etmək üçün ümumi müddəə təklif etmişdir:

Hər hansı elementin ionlaşmış atomuna birləşən elektron ($x^+ + e^- \rightarrow x^0$) baş kvant ədədinin minimum qiymətinə malik olan səviyyəni deyil, $n+l$ cəminin ən kiçik qiymətinə uyğun olan səviyyəni tutur. Dövri sistemin əvvəlində baş kvant ədədi və $n+l$ cəminin minimum qiymətləri eyni olduqlarına görə I-III dövrlərin elementlərinin atomlarında elektron konfigurasiyasının formalaşması ilə baş kvant ədədi arasında ziddiyyət yaranmır.

V.M.Kleçkovski $n+l$ cəmi eyni olan səviyyələri bir qrupda yerləşdirməklə kvant səviyyələrində enerjinin $n+l$ cəminə uyğun olaraq dəyişdiyini müəyyən etmişdir. Bu prinsip atomlarda elektron səviyyələrinin səmərəli sistemini qurmağa imkan verir. Belə sistem nüvənin yükünün artması ilə atomların elektron konfigurasiyasının formalaşmasının həqiqi ardıcılığını əks etdirir. Bu ardıcılıq V.M.Kleçkovskinin verdiyi iki mühüm qayda ilə müəyyən olunur:

1. Elementin sıra nömrəsi artdıqca elektron səviyyələri baş və əlavə kvant ədədlərinin qiymətləri cəminin $n+l$ artması ardıcılığına uyğun olaraq tamamlanır. Buradan belə nəticə çıxır ki, kvant səviyyələri tamamlanarkən elektron əvvəlcə $n+l$ cəminin minimum qiymətinə uyğun gələn orbitalı tutur. Məsələn, kalium atomunun 4s- orbitalı üçün $n+l=4+0=4$, 3d - orbitalı üçün $n+l=3+2=5$ qiymətlərini alır. 4s orbitalında $n+l$ cəmi kiçik qiymət aldığına görə elektron 4s-orbitalını tutmalıdır. Buna görə də kalium atomunda

Hund qaydasına görə manqan atomunun d- orbitallarında elektronların yerləşməsi a variantına uyğundur. Enerjisi eyni olan orbitallarda elektronlar tək qalmağa meyllidirlər. Bu xüsusiyyət elektronların bir-birini itələməsi ilə əlaqədardır. a variantında paralel spinli elektronların maksimum sayı saxlanılır və spinlərin cəmi maksimum qiymət alır. Atomda elektronların belə düzülüşü minimum enerji prinsipinə uyğun gəlir, davamlıdır. Elektronların b və c variantlarına uyğun yerləşmələri Hund qaydası ilə qadağan olunur. Bu qaydaya görə boş orbitalların hər birində bir elektron yerləşdikdən sonra orbitallara antiparalel spinli ikinci elektron daxil ola bilər. b və c variantlarına oxşar düzülüşlər davamsız olurlar. Belə hallar yalnız xarici sahənin təsirindən baş verən həyəcanlanmalar üçün xarakterikdir.

Hund qaydası spektroskopiya, valentlik və kimyəvi rabitə nəzəriyyəsində mühüm rol oynayır.

2.4.3. KLEÇKOVSKI QAYDASI ✓

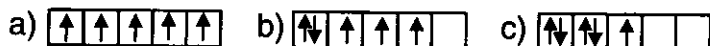
Çoxelektronlu atomların quruluş xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olaraq ağır atomların ($Z > 18$) elektron konfigurasiyasının formalaşmasında müşahidə olunan kənarçıxmalarla dövrü sistemin quruluşu arasında müəyyən ziddiyyətlər yaranırdı. Belə ziddiyyətləri aradan qaldırmaq üçün nüvənin yükü artdıqca atomlarda elektron konfigurasiyasının formalaşmasının ardıcılığını müəyyən edən qanunauyğunluqları tapmaq və izah etmək tələb olunurdu. Rus alimi V.M.Kleçkovski dövrü sistemin quruluşuna, atom spektrlərinə və atomların elektron quruluşuna əsaslanaraq çoxelektronlu atomların elektron quruluşunun formalaşmasının qanunauyğunluqlarını tapmış və izah etmişdir.

V.M.Kleçkovski 1951-ci ildə elektron səviyyələrinin baş kvant ədədi (n) ilə əlavə kvant ədədlərinin (l) cəminə görə $n+l$ qruplaşması prinsipini irəli sürmüş və onu əsaslandırmaqla hərtərəfli inkişaf etdirmişdir. Atomda elektronun enerjisinin baş kvant ədədi və əlavə kvant ədədindən asılı

hallarda elektronların paylanması müxtəlif ola bilər. Məsələn, karbon atomunun L- təbəqəsində p- yarımşəviyyəsinin üç orbitalında iki elektronun yerləşməsinin 15 variantı, manqan atomunun M - təbəqəsində d- yarımşəviyyəsinin beş orbitalında beş elektronun yerləşməsinin 68 variantı mümkündür. Spin kvant ədədinin m_s qiyməti eyni olan iki elektronun bir orbitalda yerləşməsinin Pauli prinsipi ilə qadağan olduğunu nəzərə almaqla mümkün olan variantları qurmaq olar. Pauli prinsipi ilə yol verilən variantların sayını daha tez tapmaq üçün atom termlərindən istifadə edilir (2. 6). Müxtəlif variantlardan hansının çoxelektronlu atom üçün üstünlüyə malik olması Hund qaydası ilə müəyyən olunur.

1927-ci ildə alman alimi Fridrix Hund atom spektrlərinə əsaslanaraq yarımşəviyyələrin elektronlarla dolması qaydasını müəyyən etmişdir: **elektronlar cırlaşmış orbitallarda elə yerləşirlər ki, spinlərin cəmi maksimum olsun.**

Hund qaydasının mahiyyətini aydınlaşdırmaq üçün manqan atomunun 3d- yarımşəviyyəsinə elektronların paylanmasının üç əsas variantını seçək və onların hər biri üçün spinlərin cəmini hesablayaq:



Spinlərin cəmi \sum_s orbitallarda yerləşən tək elektronların spinlərinin toplanmasından alınır. Eyni orbitalda yerləşən antiparalel spinli iki elektronun spinlərinin cəmi sıfıra bərabərdir.

$$a) \sum_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

$$b) \sum_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$c) \sum_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$N = 2(2l + 1) \quad (II.79)$$

Səviyyələrdə elektronların sayını təyin etmək üçün orbitalların sayı n^2 bir orbitalda olan elektronların sayına, yəni ikiyə vurulur:

$$N_n = 2n^2 \quad (II.80)$$

Bu ifadəni hər hansı səviyyənin yarım səviyyələrində l -in bütün qiymətlərinə görə elektronların sayını $2(2l + 1)$ toplamaqla da almaq olar:

$$N_n = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) \quad (II.81)$$

Bu tənlikdə N_n ədədi silsilənin cəmini ifadə edir:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2 + 6 + 10 + 14 + \dots + 2[2(n-1) + 1]$$

Buradan ədədi silsilənin n həddinin cəmini tapmaq:

$$N_n = \frac{2 + 2[2(n-1) + 1]}{2} n = 2n^2 \quad (II.82)$$

Bu ifadə energetik səviyyə və yarım səviyyələrin elektron tutumunu təyin etməyə imkan verir.

Pauli prinsipinə görə atomun elektron örtüyü təbəqəli quruluşa malikdir. Baş kvant ədədinin qiyməti eyni olan və buna görə də atom nüvəsindən eyni orta məsafədə yerləşən elektronlar bir elektron təbəqəsi əmələ gətirirlər.

2.4.2. HUND QAYDASI ✓

Atom spektrlərinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, atomda elektronların paylanmasının bütün hallarını yalnız Pauli prinsipi əsasında təyin etmək mümkün deyil. Atomların kimyəvi xassələrini müəyyən edərkən bir neçə ekvivalent atom orbitalı olan yarım səviyyə daxilində elektronların paylanmasına dair məlumatlardan geniş istifadə olunur. Elektronların sayı yarım səviyyənin maksimum tutumundan az olan

digəri isə 1, 0, 0, -1/2 qiymətlərini alır. Bu onu göstərir ki, s-orbitalında maksimum iki elektronun olması mümkündür.

İkinci enerji səviyyəsində orbital kvant ədədi 0 və 1 qiymətlərini alır. s-orbitalından fərqli olaraq p-, d-, f-orbitallarında elektronlar spin və maqnit kvant ədədlərinin qiymətlərinə görə fərqlənirlər. $l=0$ halında 2s orbitalında iki elektron olur. $l=1$ olan halda maqnit kvant ədədinin qiymətlərinə +1, 0, -1 uyğun olaraq kvant ədədləri dəstəsinin altı fərqli qiyməti alınır:

2, 1, +1, +1/2
2, 1, 0, +1/2
2, 1, -1, +1/2

2, 1, +1, -1/2
2, 1, 0, -1/2
2, 1, -1, -1/2

Bu qiymətlər dəstəsinin hər biri bir elektronu xarakterizə etdiyinə görə p-orbitallarında altı elektron olmalıdır. Beləliklə, tamamlanmış ikinci enerji səviyyəsində ($2s^2 2p^6$) cəmi 8 elektron olur, onlardan ikisi s-, altısı isə p- elektronlarıdır.

Üçüncü enerji səviyyəsində orbital kvant ədədinin qiymətlərinə ($l=0, 1, 2$) uyğun olaraq s-, p- və d-orbitalları olur. d-orbitallarında spin ($m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$) və maqnit kvant ədədinin

qiymətlərinə ($m_l = -2, -1, 0, +1, +2$) görə kvant ədədləri dəstəsinin 10 fərqli qiyməti mümkündür. Buna müvafiq olaraq d-orbitallarında maksimum 10 elektron yerləşə bilər. Tamamlanmış üçüncü enerji səviyyəsində ($3s^2 3p^6 3d^{10}$) cəmi 18 elektron olur.

Dördüncü enerji səviyyəsində f-orbitallarının olması ilə əlaqədar olaraq maqnit kvant ədədi -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 qiymətlərini alır. Yuxarıda göstərilən qayda ilə elektronların sayını tapsaq f-orbitalında 14, tamamlanmış dördüncü enerji səviyyəsində isə cəmi ($4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$) 32 elektron olar. 5-ci, 6-cı və s. enerji səviyyələrində də elektronların sayı göstərilən qayda ilə müəyyən olunur.

Pauli prinsipinə görə bir kvant özəyində (orbital) əks spinli iki elektron ola bilər. Buna uyğun olaraq yarımsəviyyələrdə elektronların sayı N aşağıdakı tənliklə hesablanır:

Beləliklə, üç simmetrik və bir antisimmetrik spin dalğa funksiyası alınır. Simmetrik spin funksiyalarına elektronların paralel yerləşməsi uyğun gəlirdi üçün atomun spin kvant ədədi $S=1$ olur. Onun proyeksiyası M_S isə $+1$, 0 , -1 qiymətlərini alır, tripletdir. Antisimmetrik spin funksiyasına elektronların antiparalel yerləşməsi uyğun gəlir. Belə halda $S=0$ və $M_S=0$ olduğu üçün singletdir.

Atomda mövcud olan qanunauyğunluğa görə simmetrik spin dalğa funksiyasına (S_S^0) antisimmetrik orbital dalğa funksiyası (ψ_A) və əksinə, antisimmetrik spin dalğa funksiyasına (S_A^0) simmetrik orbital dalğa funksiyası (ψ_S) uyğun gəlir. Orbital və spin funksiyalarının bu münasibətinə görə tam dalğa funksiyası aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\Phi = S_S \cdot \psi_A \text{ və ya } \Phi = S_A \cdot \psi_S \quad (II.78)$$

burada Φ - tam dalğa funksiyasıdır. Bu qanunauyğunluğu ilk dəfə olaraq Pauli atom spektrlərini analiz edərkən müəyyən etmişdir. Pauli prinsipinə görə helium atomunun normal halında orbital dalğa funksiyası simmetrik, spin dalğa funksiyası isə antisimmetrikdir. Elektronlar $1s$ orbitalında antiparalel yerləşirlər. Buna görə də helium atomu normal halda cırlaşmamışdır, singletdir. Həyəcanlanmış helium atomu simmetrik və antisimmetrik orbital dalğa funksiyası ilə xarakterizə olunduğu üçün müvafiq olaraq singlet və triplet ola bilər.

Pauli müəyyən etmişdir ki, atomda kvant ədədlərinin dördünün də qiyməti eyni olan birdən artıq elektron ola bilməz. Əgər iki elektron eyni kvant halında olarsa, onda atomda əmələ gələn güclü itələmə qüvvələri elektronlardan birini enerjisi çox olan uzaq orbitə keçməyə məcbur edər. Buna görə də hər hansı atomda $n=1$ halında ($1s$ - orbitalı) və ya bir kvant özəyində yalnız kvant ədədlərinin ən azı biri ilə fərqlənən iki elektron ola bilər. Birinci enerji səviyyəsində ($l=0, m_l=0, 1s$ - orbitalı) elektronlar yalnız spin kvant ədədinin qiymətinə görə fərqlənirlər. Elektronlardan biri kvant ədədləri dəstəsinin n, l, m_l, m_s müvafiq olaraq $1, 0, 0, +1/2$,

Pauli prinsipi energetik səviyyələr və yarımsəviyyələrin quruluşu və elektron tutumunu müəyyən etməyə imkan verir. Bu prinsip kvant halının xüsusi xassəsinə əsaslanır. Əgər hər hansı kəmiyyət yalnız müəyyən qiymətlər almaqla fasiləsiz ardıcılıq əmələ gətirirsə, kvantlanır. Elektronun enerjisi kvantlandığı üçün hər bir enerji özəyində qəti müəyyən olunmuş, məhdud sayda elektron ola bilər.

Pauli prinsipi atomda elektronun orbital dalğa funksiyası ilə spin dalğa funksiyası arasındakı münasibətdən irəli gəlir. Bu münasibəti aydınlaşdırmaq üçün elektronun spini $+1/2$ və $-1/2$ olan hallarını müvafiq olaraq α və β ilə işarə edək və onları birelektronlu spin orbitalları adlandıraraq. Onların kombinasiyasından iki elektronun tam spin funksiyasını almaq olar. İki elektronu (1 və 2) α və β orbitallarında yerləşdirərkən, uyğunlaşmanın dörd forması alınır: 1) $\alpha_1\alpha_2$, 2) $\alpha_1\beta_2$, 3) $\alpha_2\beta_1$, 4) $\beta_1\beta_2$.

Tam dalğa funksiyaları orbitallar kimi elektronların yerdəyişməsinə münasibətdə simmetrik və ya antisimmetrik olmalıdırlar. Elektronlar (1 və 2) eyni orbitallarda (α və ya β) yerləşdikləri üçün 1-ci və 4-cü funksiyalar simmetrikdirlər, helium atomunun normal halını xarakterizə edirlər. Simmetrik funksiyalar aşağıdakı kimi göstərilir:

$$S_s^{+1} = \alpha_1\alpha_2 \quad (\text{II. 74})$$

$$S_s^{-1} = \beta_1\beta_2 \quad (\text{II. 75})$$

Hər iki halda elektronlar paralel yerləşirlər: $S_s^{+1}(\uparrow\uparrow)$; $S_s^{-1}(\downarrow\downarrow)$. 2-ci və 3-cü funksiyalar elektronların yerdəyişməsində biri digərinə keçdiyi üçün onlar nə simmetrik, nə də antisimmetrikdirlər. Bu funksiyaların xətti kombinasiyasından simmetrik (S_s^0) və antisimmetrik (S_A^0) funksiyalar almaq mümkündür:

$$S_s^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\beta_1) \quad (\text{II.76})$$

$$S_A^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \quad (\text{II.77})$$

yükündən asılı olaraq dəyişir. Çoxelektronlu atomların elektron quruluşu bütün orbitalların enerjisinin artması ardıcılığı ilə dolması prinsipinə əsaslanır:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p \dots$$

Atomda elektronların müxtəlif enerji səviyyələrində paylanması atomun elektron konfigurasiyası adlanır. Atomda davamlı konfigurasiyanın əmələ gəlməsini təmin edən əsas şərait minimum enerji prinsipi ilə müəyyən olunur. Atomun maksimum davamlılığı onun tam enerjisinin minimum qiymətinə uyğun gəlir. Atomda hər bir elektron minimum enerjiyə uyğun gələn vəziyyəti tutmaqla nüvə ilə möhkəm əlaqə yaratmağa çalışır.

2.4.1. PAULİ PRİNSİPİ ✓

1925-ci ildə isveç alimi Volfqanq Pauli spektroskopiyaya məlumatlarına və atomun quruluşuna dair digər təcrübə faktlarına əsaslanaraq atomda elektronların paylanmasını xarakterizə edən prinsip müəyyən etmişdir. Bu prinsip bir neçə formada ifadə olunur:

- a) atomda kvant ədədlərinin dördünün də qiyməti eyni olan iki elektron ola bilməz;
- b) atomun tam dalğa funksiyası orbital və spin dalğa funksiyalarının hasilinə bərabərdir, antisimmetrikdir.

Atomun kvant mexaniki modelinə görə $n=1$ olan halda (1s-orbitali) elektron minimum enerjiyə malik olur. Belə təsəvvür yarana bilər ki, atom normal halda olduqda onun bütün elektronları 1s-orbitalində olmalıdır. Lakin spektroskopiyaya və başqa üsulların köməyi ilə belə halın yalnız hidrogen və helium atomları üçün doğru olduğu təsdiq edilmişdir. Bütün başqa çoxelektronlu atomlarda yalnız iki elektron 1s vəziyyətində ola bilər, qalan elektronlar kvant ədədləri dəsti ilə fərqlənən müxtəlif orbitallarda yerləşirlər.

$$\Delta = 102 - \frac{103 + 57}{2} = 22 \text{ kkal}$$

$$\Delta X_{\text{HCl}} = \sqrt{\frac{22}{23,06}} = 0,9 \text{ eV}$$

Elementlərin nisbi elektromənfiliklərinin fərqi atomlar arasında rabitənin polyarlıq dərəcəsinə xarakterizə etməyə imkan verir. Yeddinci cədvəldə bəzi ikiatomlu molekullarda elementlərin nisbi elektromənfiliklərinin fərqi verilmişdir. Elektromənfiliklərin fərqi böyük olan molekullarda rabitənin polyarlıq dərəcəsi yüksək olur.

Cədvəl 6.

Bəzi ikiatomlu molekullarda elementlərin nisbi elektromənfiliklərinin fərqi

AB	$E_D(A-A)$	$E_D(B-B)$	$E_D(A-B)$	Δ	ΔX
H-Cl	103	57	102	22	0,9
H-Br	103	46	87	12,5	0,7
H-I	103	36	71	1,5	0,2
F-Br	37	46	57	16	0,8
Si-F	42	37	129	89	1,9
Si-Br	42	46	69	25	1,0
Si-H	42	103	78	6	0,5
N-H	39	103	94	23	0,9
C-O	84	33	85	26	1,0
O-H	33	103	111	43	1,4

Amerika alimi Malliken atomların elektromənfililiyini onların birinci ionlaşma enerjisi və elektrona hərisliklərinin cəminin yarısı ilə ifadə olunmasını təklif etmişdir:

$$X = \frac{1}{2}(I + E) \quad (\text{II.97})$$

$I + E$ cəmi atomun elektron vermək və almaq xassəsini xarakterizə edir. $I + E$ cəminin böyük olması atomun elektron

birleştirmək xassəsinin yüksək olduğunu göstərir. Təsəvvür edək ki, A və B atomları qarşılıqlı təsirdə olur və onlar arasında kimyəvi rabitə elektronun bir atomdan digərinə keçməsi ilə yaranır. Belə şəraitdə A^+B^- və ya B^+A^- molekulinun əmələ gəlməsini gözləmək olar. Hər iki proses enerjinin ayrılması ilə xarakterizə olunur. Birinci halda $E_B - I_A$, ikinci halda $E_A - I_B$ enerji ayrılmalıdır. Enerjinin ayrılması sistemin sabitliyini təmin etdiyinə görə prosesin istiqaməti ayrılan faydalı enerjinin maksimum miqdarı ilə təyin olunur. Əgər elektronun A atomundan B atomuna keçməsi faktı məlumdursa, onda A^+B^- molekulinun əmələ gəlməsi prosesinin energetik xarakteristikası aşağıdakı kimi ifadə olunmalıdır:

$$(E_B - I_A) > (E_A - I_B)$$

və ya

$$(I_B + E_B) > (I_A + E_A)$$

Mallikənə görə molekulda elementlərin elektromənfiliklərinin fərqi $E_B - I_A$ və ya $E_A - I_B$ ilə ifadə olunur. $I + E$ cəmi elektromənfiliyin ölçüsüdür. Buna görə də elektromənfiliyin hesablanmasında aşağıdakı ifadədən istifadə etmək əlverişlidir:

$$X = I + E \quad (II.98)$$

Kimyada elementlərin nisbi elektromənfiliyindən (NEM) istifadə olunur. Bunun üçün litium atomunun elektromənfiliyi şərti olaraq vahid qəbul edilir. Müxtəlif elementlərin NEM-ni təyin etmək üçün hər bir atomun $I + E$ cəmi tapılır və litium atomunun $I + E$ cəmi ilə müqayisə olunur. Məsələn, flüorun NEM-ni təyin etmək üçün əvvəlcə flüor və litiumun ionlaşma enerjisi və elektrona hərisliklərinin əvvəldə verilmiş qiymətləri (II.98) ifadəsində yazılmaqla onların elektromənfilikləri tapılır:

$$I_F = 17,42 \text{ eV}, E_F = 3,62 \text{ eV}, I_{Li} = 5,39 \text{ eV}, E_{Li} = 0,54 \text{ eV}$$

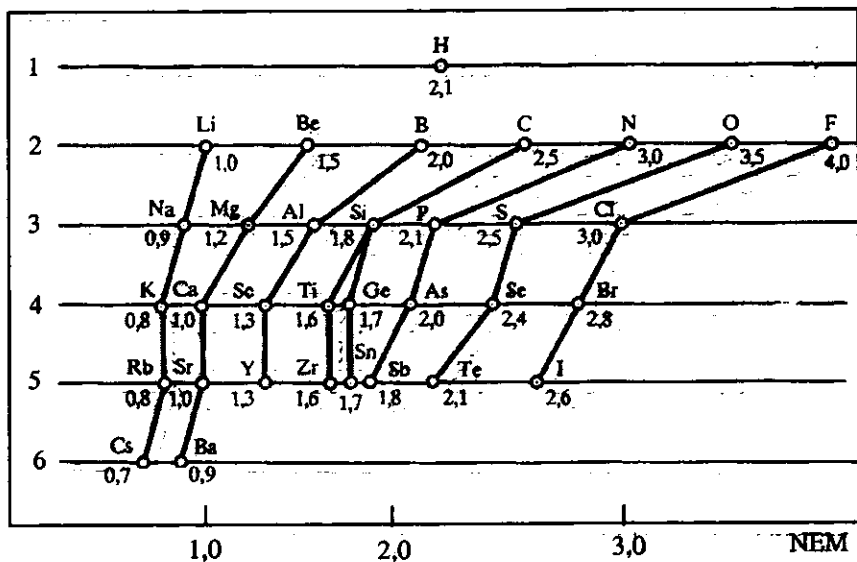
$$X_F = 17,42 + 3,62 = 21,04 \text{ eV}, X_{Li} = 5,39 + 0,54 = 5,93 \text{ eV}$$

Flüorun elektromənfiliyini litium vahidi ilə ifadə edək:

$$X_F = \frac{21,04}{5,93} \approx 4$$

Elementin nisbi elektromənfiliyi onun atomunun elektronu litium atomuna nisbətən neçə dəfə çox və ya az cəzətmək xassəsini müəyyən edir. Elementlərin elektromənfiliklərini litium vahidi ilə ifadə etməklə onların litium şkalası alınır. Hazırda iyirmiye yaxın elektromənfilik şkalası məlumdur. Onlardan geniş yayılanı Polinq, Malliken, Ollred və Sandersonun təklif etdikləri şkalalardır. Elektromənfiliyin müxtəlif üsullarla hesablanmış qiymətləri bir-birinə uyğun gəlir. 17-ci şəkildə Polinqin təklif etdiyi elektromənfilik şkalası verilir.

D ö v r l ə r



Şəkil 17. Elektromənfilik şkalası.

Elementin nisbi elektromənfiliyi mütləq sabit ədəd deyil. NEM elementin valentliyindən və onun hansı elementin atomu ilə birləşməsindən asılı olaraq dəyişə bilər.

Elektromənfilik atomun dövrü dəyişən xassəsidir. Dövr daxilində elementin sıra nömrəsi artdıqca, soldan sağa doğru elektromənfilik artır, qruplarda isə yuxarıdan aşağıya doğru azalır. NEM elementin qeyri-metallıq xassəsinin ölçüsüdür. Nisbi elektromənfiliyi böyük olan elementlər qeyri-metallardır.

Dövrü sistemdə elektromənfiliyin qiyməti flüora doğru artır (4), fransiuma doğru azalır (0,7). Elektromənfiliyi böyük olan flüor qüvvətli oksidləşdiricidir. Dövrü sistemdə nisbi elektromənfiliyin qiymətinin dəyişməsinə uyğun olaraq bütün istiqamətlərdən flüora doğru oksidləşdiricilik artır, reduksiyaedicilik azalır. Fransiuma doğru, əksinə, reduksiyaedicilik artır, oksidləşdiricilik azalır.

2.9.5. İKİNCİ DÖVRİLİK

Dövrü sistemin mahiyyətinə görə elementlərin və onların birləşmələrinin xassələri dövrlərdə və qruplarda qanunauyğun və xətti olaraq dəyişməlidir. Lakin əvvəldə göstəriləndi ki, kimi atomların xassələri (atom radiusu, ionlaşma enerjisi və s.) dövrlər və qruplarda monoton dəyişmir və bir çox hallarda kənarçıxmalar müşahidə olunur. Rus alimi E.V.Biron dövrü sistemdə elementlərin xassələrinin dəyişməsində monotonluğun pozulmasını izah etmək üçün «ikinci dövrilik» anlayışını təklif etmişdir. Biron ikinci dövriliyin mahiyyətinin açılmasında əsaslı nəticəyə nail olmasa da, onun bu təklifi S.A.Şukaryov və başqa alimlər tərəfindən nəzəri və təcürbi faktlarla təsdiq olunmuşdur.

Atomların xassələrinin ikinci dövriliyi onların elektron quruluşundan asılıdır. Valent elektronlarının atom əsası ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində atomların xüsusi xassələrində fərqli hallar yaranır. Belə halların müntəzəm olaraq bir-birinin ardınca təkrarlanması dövrü xarakter alır. Buna görə də elementlərin xassələrinin dəyişməsi qrafik təsvirlərdə düz xətlə deyil, kəmiyyətə artması və azalmasına uyğun olaraq sınıq xətlərlə ifadə olunur (şəkil 16 və 17). Xətlərin maksimum və minimumları atomlarda elektronların energetik həddinə əks

etdirir. Atomlarda valent elektronları qoşalaşmış və tək halda yerləşirlər. Atomlardan tək elektronu ayırmağa sərf olunan enerji qoşalaşmış elektronlardan birinin ayrılmasına sərf olunan enerjiden az olur. Məsələn, müvafiq dövrlərdə ns^2 elektron konfigurasiyasına malik olan qələvi - torpaq metallarından birinci p- elementinə (np^1) keçdikdə, ionlaşma enerjisi azalır. İonlaşma enerjisinin azalması p- orbitalında birinci elektron cütü əmələ gələn $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$ atomlarda (O, S, Se) təkrar olunur. Göründüyü kimi dövrlərdə p- elementləri sırasında elementlərin xüsusi xassələrinin dəyişməsi s^2 -dən p^1 -ə və p^3 -dən p^4 -ə keçdikdə olur. Dövrədən dövrə keçdikdə, yeni baş kvant ədədinin qiyməti böyüdükdə müəyyən səbəblərdən p- elementlərinin ikinci dövriliyi zəifləyir. Məsələn, oksigen, kükürd və selenin analoqu olan tellurda xarici s- elektronlarının daxilə nüfuz etməsi ilə əlaqədar olaraq 3d və 4d-yarımsəviyələrinin yaratdıqları ikiqat ekranla yaxşı mühafizə olunduqları üçün ionlaşma enerjisi azalmır.

Dövrələrə nisbətən qruplarda (əsas və əlavə yarımqruplar) ikinci dövrilik daha mürəkkəb xarakter alır. Qruplarda ikinci dövrilik yalnız baş kvant ədədinin monoton dəyişməsindən deyil, həmçinin əlavə kvant ədədinin qiymətindən də asılı olur. s-, p-, d- və f- elektronlarının ikinci dövriliyə təsiri onların nüvə ilə rəbitəsinin möhkəmliyindən asılıdır. Nüvə ilə rəbitənin möhkəmliyi f- elektronlarına doğru azalır $s > p > d > f$. d-və f- yarımsəviyyəsinin tamamlanması ilə əlaqədar olaraq s- və p- elektronlarının nüvə ilə rəbitəsi möhkəmlənir. Bu hal s- elektronlarının xassələrinə daha güclü təsir edir. s- elektronlarında yükün daxili sıxlığı böyük olduğu üçün digər elektronları itələyərək nüvəyə yaxınlaşır.

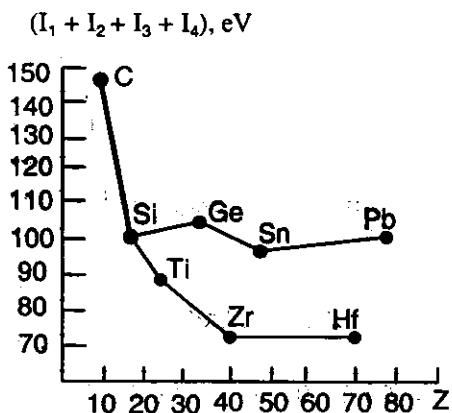
Birinci və ikinci qrupların əsas yarımqrup elementlərinin s- elektronları d- və f- ekranlaşmasının təsirinə məruz qalmırlar. Üçüncü qrupun əsas yarımqrup elementlərinin (Ga, In, Tl) s- elektronları p-, d- və talliumda əlavə olaraq 4f-elektronları ilə ekranlaşır. s- elektronlarının göstərilən xüsusiyyətləri elementlərin və onların birləşmələrinin xassələrinə təsir edir. Məsələn, dördüncü dövrdə kaliumdan misə və kalsiumdan

sinke keçdikdə ionlaşma enerjisi göstərilən səbəblərdən müvafiq olaraq 3,4eV və 3,3eV artır. Eyni hal beşinci dövrdə də müşahidə olunur. Altıncı dövrdə seziumla qızılın və bariumla civənin birinci ionlaşma enerjilərinin fərqi daha böyük qiymət alır (müvafiq olaraq 5,33eV və 5,22eV). Buna səbəb qızıl və civə atomlarında müvafiq olaraq $6s^1$ və $6s^2$ elektronlarının 5d- və 4f- elektronları ilə ikiqat ekranlaşmasıdır.

İkinci dövrilik valentlikləri qrupun nömrəsinə bərabər və ya ona yaxın olan əsas yarımqrupların elementlərində daha çox müşahidə olunur. 18-ci şəkildə dördüncü qrupun əsas və əlavə yarımqrup elementlərinin birinci dörd ionlaşma enerjilərinin cəminin sıra nömrəsindən asılılıq qrafiki verilir. Qrafikdən göründüyü kimi C, Si, Ge, Sn, Pb sırasında ionlaşma enerjisinin ikinci dövriliyi C, Si, Ti, Zr, Hf sırası ilə müqayisədə daha qabarıq formada təzahür edir.

Bu elementlərin EO_2 tərkibli oksidlərinin emələgəlmə enerjilərində analogi hal müşahidə olunur. Lakin EO tərkibli oksidlərinin xassələri ikinci dövriliyə məlik olmur.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi d- elektronlarının ikinci dövriliyi zəif olur. d- elementlərinin birinci və ikinci ionlaşma enerjisinin ikinci dövriliyi sink, kadmium və civə üçün xarakterikdir. Bu xüsusiyyət onlarda daxile nüfuz etmiş iki s-valent elektronlarının tamamlanmış d- orbitalları tərəfindən güclü ekranlaşması ilə əlaqədardır. Yalnız bir s-valent elektronu olan mis, gümüş və qızıl atomlarının yüksək oksidləşmə mərhələlərində d- elektronlarının iştirakı onların xassələrində ikinci dövriliyi zəiflədir. d- elementlərinin qalan əksəriyyətində üçüncü oksidləşmə mərhələsindən başlayaraq d- elektronları dominantlıq edir.



Şəkil 18. IV qrup elementlərinin ionlaşma enerjisinin ikinci dövriliyi.

Bu elementlərin birinci oksidləşmə mərhələsinə uyğun gələn birləşmələri davamsız olur. İkinci oksidləşmə mərhələsində isə ikinci dövrilik hadisəsi nəzəri mümkün olsa da, bu elementlərdə d- yarımseviyyəsi elektronlarla tam dolmadığı üçün energetik səviyyələr şaxələnir və gözənilən nəticə alınmır.

2.9.6. OKSIDLƏŞMƏ DƏRƏCƏSİ

Birləşmələrdə atomların vəziyyətini xarakterizə etmək üçün oksidləşmə dərəcəsi anlayışından istifadə olunur. Oksidləşmə dərəcəsinin ədədi qiyməti atomların aldığı və ya verdiyi elektronların sayı ilə müəyyən edilir. Molekulda atomları birləşdirən elektron cütünün elektromənfiliiyi böyük olan atoma tərəf yerini dəyişməsi və ya hər iki atom arasında bərabər bölünməsindən asılı olaraq oksidləşmə dərəcəsi +, - və 0 ola bilər.

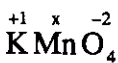
Oksidləşmə dərəcəsi birləşmədə elementin həqiqi yükünü ifadə etmir. Kvant mexanikasının kimyəvi rabitəyə tətbiq olunan yaxınlaşma üsullarının köməyi ilə aparılan hesablamalar göstərmişdir ki, elektromənfiliklərinə görə kəskin fərqlənən atomların qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn binar birləşmələrdə valent elektronlarının bir atomdan başqa atoma tam keçməsi mümkün deyil. Bu faktı ion rabitəli birləşmələrin quruluşuna dair aparılan rentgenoqrafik tədqiqatlar təsdiq edir. Müəyyən edilmişdir ki, litium-flüoriddə elektron sıxlığının 0,1 hissəsi ionlararası sahədə qalır, 0,9 hissəsi flüor atomuna keçir. Elektron sıxlığının atomlar arasında paylanmasına görə litium +0,9, flüor isə -0,9 yüklü iona çevrilir. Buna görə də litium-flüoriddə rabitenin 90%-i ion, 10%-i kovalent xarakterli olur.

Oksidləşmə dərəcəsinin kimyada tətbiqini asanlaşdırmaq məqsədi ilə elektronun bir atomdan digərinə tam keçməsi və birləşmələrin ionlardan təşkil olunduğu şərti olaraq qəbul edilmişdir. Bu qaydaya görə də litium +1, flüor -1 oksidləşmə dərəcəsinə malik olur. Oksidləşmə dərəcəsinə məhlulda və ya kristalda mövcud olan ionların yükündən fərqləndirmək üçün + və ya - işarəsi onun ədədi qiymətinin solunda yazılır.

Oksidləşmə dərəcəsi və ya ionun yükünün qiyməti elementin işarəsinin sağında yuxarıda göstərilir. İonun yükü +1 və ya -1 olduqda rəqəm yazılmır. Məsələn, Ba^{+2} , Cl^{-1} barium və xlorun oksidləşmə dərəcəsinə, Ba^{2+} , Cl^{-} barium və xlor ionlarını göstərir.

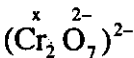
Sərbəst halda və birləşmələrdə atomların oksidləşmə dərəcəsinə təyin etmək üçün aşağıdakı qaydalardan istifadə olunur:

1. Sərbəst atomların və bəsit maddələrin oksidləşmə dərəcəsi sıfıra bərabərdir: C^0 , S^0 , P^0 , Na^0 , Ca^0 , Fe^0 , Cu^0 və s.
2. Duzabənzər hidridlər (NaH , CaH_2 və s.) müstəsna olmaqla hidrogen atomu birləşmələrdə +1 oksidləşmə dərəcəsinə malik olur. Duzabənzər hidridlərdə isə hidrogen -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.
3. Oksigen atomu birləşmələrdə əsasən -2 oksidləşmə dərəcəsinə malik olur. Lakin onun oksidləşmə dərəcəsi -1, -1/2, -1/3, +1, +2 olan birləşmələri də məlumdur. Bunlara peroksidlər ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{K}_2\text{O}_2^{-1}$, BaO_2^{-1} və s.), superoksidlər ($\text{KO}_2^{\frac{1}{2}}$, $\text{NaO}_2^{\frac{1}{2}}$ və s.), ozonidlər ($\text{NaO}_3^{-\frac{1}{3}}$, $\text{KO}_3^{-\frac{1}{3}}$ və s.), flüoridlər ($\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$, O^{+2}F_2 və s.) aiddir.
4. Qələvi metallar üçün birləşmələrdə +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərmək xarakterikdir.
5. Neytral molekularda atomların oksidləşmə dərəcələrinin cəmi sıfıra bərabərdir, ionlarda isə bu cəm ionun yükünə bərabər olur. Aşağıda bezi molekul və ionlarda atomların oksidləşmə dərəcəsinin təyini verilir:



$$(+1) + x + (-2) \cdot 4 = 0$$

$$x = 8 - 1 = +7$$

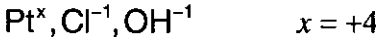


$$2x + (-2) \cdot 7 = -2$$

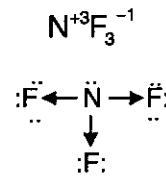
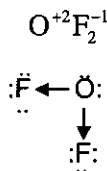
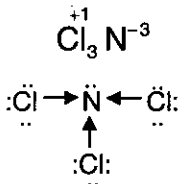
$$2x = 14 - 2 = +12$$

$$x = +6$$

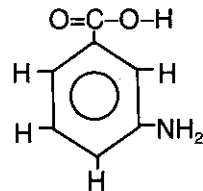
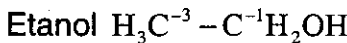
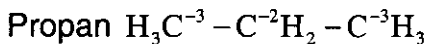
Kompleks ionlarda mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsinə təyin etmək üçün ionun yükündən liqandların ümumi yükü çıxılır. Məsələn,



6. Molekullarda atomların oksidləşmə dərəcəsinə onların elektron formullarına görə təyin etmək əlverişlidir. Bu zaman kovalent rabitənin polyarlığı nəzərə alınmaqla ümumi elektron cütləri elektromənfililiyi böyük olan atoma aid edilir. Məsələn,



7. Flüor birləşmələrdə -1 oksidləşmə dərəcəsinə malik olur.
 8. Üzvi birləşmələrdə karbon atomlarının oksidləşmə dərəcələri eyni molekul olduqda belə müxtəlif ola bilər. Hesablamalarda C-C rabitələrinin oksidləşmə dərəcəsinin sıfıra bərabər olduğu nəzərə alınır:

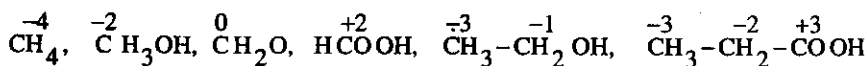


3-aminbenzoy turşusunda C-C rabitələri müstəsna olmaqla qalan rabitələr kovalent polyar xarakterlidir. Göstərilən qaydalardan istifadə etməklə birləşmədə atomların oksidləş-

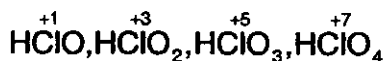
mə dərəcələri tapılır: H^{+1} , O^{-2} , N^{-3} . Karbon atomlarının oksidləşmə dərəcəsi müxtəlifdir. Belə ki, benzol həlqəsində karbon atomlarının oksidləşmə dərəcəsi C–H rabitələrində -1 , C–N rabitəsində $+1$, C–C rabitələrində 0 , $-COOH$ qrupunda $+3$ olur. Beləliklə, 3-aminbenzoy turşusunda karbon atomlarının dördü -1 , biri $+1$, biri 0 , biri isə $+3$ oksidləşmə dərəcəsi ilə xarakterizə olunur. Bu birləşmələrdən üçündə karbon atomlarının oksidləşmə dərəcələrinin orta qiymətləri uyğun olaraq $-2,67$, -2 və -1 -ə, sonuncu iki birləşmədə isə sıfıra bərabərdir.

Element atomunun oksidləşmə dərəcəsi ədədi qiymətinə görə valentiyə bərabər olur və ya fərqlənir. Oksidləşmə dərəcəsi fərqli olaraq valentlik elementin atomunun birləşmələrdə əmələ gətirdiyi rabitələrin sayını ifadə edir. Müsbət və mənfi valentlik anlayışları mənasızdır, elmi əsasları yoxdur. Kimyada istifadə olunan «elektrokimyəvi valentlik» anlayışı «oksidləşmə dərəcəsi» anlayışının sinonimidir.

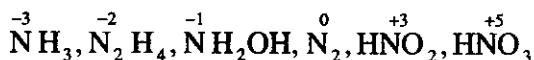
Üzvi birləşmələrdə karbon 0 dörd valentlidir, lakin oksidləşmə dərəcəsi müxtəlifdir:



Aşağıda verilmiş birləşmələrdə xlorun oksidləşmə dərəcəsi valentliyinə bərabərdir:



Azotun aşağıda verilmiş birləşmələrində oksidləşmə dərəcəsi müvafiq olaraq -3 , -2 , -1 , 0 , $+3$, $+5$ -ə, valentliyi isə nitrat turşusunda dördə, qalanlarında üçə bərabərdir.



Oksidləşmə dərəcəsi element atomunun dövrü dəyişən xassəsidir. Elementin müsbət oksidləşmə dərəcəsinin maksimum qiyməti dövrü sistemdə sıra nömrəsindən asılı olaraq dəyişir. Bu dəyişiklik dövrlərdə özünəməxsus xüsusiyyətlərə malikdir. Elementin yüksək oksidləşmə dərəcəsi dövrü sis-

temdə qrupun nömrəsinə bərabərdir. Lakin bəzi elementlər məsələn, oksigen, flüor, dəmir ailəsi metalları, gümüş, qızıl və s. bu qanunauyğunluğa tabe olmurlar. p- elementlərinin yüksək oksidləşmə vəziyyətinin davamlılığı dövrlərdə soldan sağa doğru azalır. Bu hadisə np və nd – orbitallarının enerjiləri arasında fərqin böyük olması ilə izah olunur. p- elementlərinin yerləşdiyi əsas yarımqruplarda yuxarıdan aşağıya doğru yüksək oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn vəziyyətin davamlılığı azalır, oksidləşmə dərəcəsi kiçik olan vəziyyətin davamlılığı isə artır. Məsələn, III A-qrupunda talliumun +1, IV A-qrupunda qalayın +2, xüsusilə də, qurğuşunun +2 oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn vəziyyəti davamlı olur. d- elementlərində bunun əksi müşahidə olunur. Yarımqruplarda yuxarıdan aşağıya doğru yüksək oksidləşmə dərəcəsinin davamlılığı artır. Oksidləşmə dərəcəsi kiçik olan hal yalnız birinci sıranın d- elementləri (IV dövr), ikinci və üçüncü d- sıralarının (V,VI dövrlər) ikinci yarısının elementləri üçün xarakterikdir.

Metallar müsbət oksidləşmə dərəcəsinə malik olurlar. Mənfi oksidləşmə dərəcəsi elektromənfililiyi böyük olan elementlər üçün xarakterikdir. Bu elementlərin s- və p- orbitallarında olan elektronların sayı qrupun nömrəsinə bərabərdir. Lakin bu orbitallarda maksimum 8 elektron ola bilər. Buna görə də elementin mənfi oksidləşmə dərəcəsinə təyin etmək üçün səkkizdən qrupun nömrəsi çıxılır. Məsələn, kükürd atomu üçün mənfi oksidləşmə dərəcəsinin maksimum qiyməti $8-6=2$, azot atomu üçün $8-5=3$ ola bilər.

Kimyada oksidləşmə dərəcəsiindən birləşmələrin stexiometrik formulalarının qurulması, təsnifatı, adlandırılması, reaksiya tənliliklərinin düzəldilməsi və s. məqsədlər üçün istifadə olunur.

Oksidləşmə dərəcəsi maddələrin oksidləşdirici və ya reduksiyaedici xassələrini müəyyən etməyə imkan verir. Sulfat turşusunda kükürd yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malikdir (+6). Buna görə də o yalnız oksidləşdirici ola bilər. Hidrogen sulfiddə isə kükürdün oksidləşmə dərəcəsi -2 olduğuna görə

o yalnız reduksiyaedici xassəyə malik olmalıdır. Lakin kükürdün oksidləşmə dərəcəsi +4 olan sulfid turşusu şəraitdən asılı olaraq həm oksidləşdirici və həm də reduksiyaedici xassə göstərə bilər.

Qeyri-üzvi birləşmələrin və həmçinin kompleks birləşmələrin yeni adlandırma qaydası element atomlarının oksidləşmə dərəcəsinə əsaslanır. Bu qaydaya görə elementin oksidləşmə dərəcəsi onun adından sonra roma rəqəmi ilə mötərizədə göstərilir. Məsələn, Cr_2O_3 – xrom (III) oksid, FeO – dəmir (II) oksid, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – mis (II) hidrokسيد, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – xrom (III) sulfat, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – tetraamminplatin (II) xlorid, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – diammingümüş (I) xlorid, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – kalium heksasianoferrat (III).

III FƏSİL

NÜVƏ KİMYASI ✓

XIX əsrin sonuna qədər kimyəvi elementlərin bir-birinə çevrilməsinə dair təcrübi faktlar olmadığından atomlara bölünməyən və dəyişməyən maddi hissəciklər kimi baxılırdı. Buna görə də hər bir elementin kütləsi, fiziki və kimyəvi xassəsi eyni olan atomlardan təşkil olunduğu qəbul edilirdi.

XIX əsrin sonu və XX əsrin əvvəllərində radioaktivliyin və radioaktiv şüaların xassələrinin öyrənilməsi (A.Bekkerel, P.Küri, M.Küri, E.Rezerford) maddənin quruluşuna dair sadə təsəvvürləri dəyişdirdi. Müəyyən olundu ki, atom müsbət yüklü nüvəyə və elektron örtüyünə malik olan davamlı sistemdir. Atomun əsas kütləsi və yükü onun nüvəsində cəmlənmişdir. Elementin kimyəvi və bir çox fiziki xassələri (məsələn, optiki və rentgen spektrləri) onun atomunun elektron örtüyü ilə, digər xassələri (məsələn, kütləsi və radioaktivliyi) nüvəsi ilə əlaqədardır. Radioaktiv çevrilmələrin öyrənilməsi göstərdi ki, nüvənin özü də mürəkkəb quruluşdadır və daha sadə hissəciklərdən təşkil olunmuşdur.

Atom nüvələrinin çevrilməsi və onunla əlaqəli olan enerji dəyişiklikləri nüvə fizikasında öyrənilir. Lakin nüvə çevrilmələrində müşahidə olunan hadisələrin öyrənilməsi kimya üçün də əhəmiyyətlidir. Belə ki, kimyaçılar bir tərəfdən yeni elementlərin öyrənilməsi ilə məşğul olur, digər tərəfdən də nüvə çevrilmələrində əmələ gələn yeni nüvələrdən müxtəlif problemlərin həllində istifadə edirlər.

Nüvələrin dəyişməsi ilə gedən reaksiyaları nüvə kimyası öyrənir. Elmin bu sahəsi Pyer və Mariya Kürilərin radioaktiv maddələrin xassələrinə dair işləri çap olunduqdan sonra inkişaf etməyə başlamışdır. Hazırda nüvə kimyası elmin ən əhəmiyyətli və geniş bir sahəsinə çevrilmişdir. Artıq bir əsrdən çoxdur ki, fiziklər və kimyaçılar birlikdə atom nüvələrinin radioaktivliyi ilə əlaqəli olan hadisələri öyrənirlər. Rəpətörülə usulları ilə 1500-dən çox radioaktiv nüvə

mişdir. Təbiətdə 280 davamlı və 55 davamsız nüvə aşkar edilmişdir. Alimlər təbii radioaktiv elementlərdə müşahidə olunan nüvə reaksiyalarının süni yolla törədilməsi və idarə olunmasının qanunauyğunluqlarını tapmağa nail olmuşlar.

3.1. TƏBİİ RADIOAKTİVLİK

1896-cı ildə Fransa alimi Anri Bekkerel kənar təsirlər (güneş işığı, rentgen şüaları və s.) olmadan uran birləşmələrinin görünməyən şüalar buraxmasını təcrübədə müşahidə etmişdir. Bekkerel öyrənmişdir ki, uran birləşmələrinin buraxdıqları şüalar havanı ionlaşdırmaqla ona elektriki keçirmək xassəsi verir.

Polyak alimi Mariya Kuri və onun həyat yoldaşı Fransa alimi Pyer Kuri 1898-ci ildən başlayaraq şüalanma verən maddələri ardıcıl öyrənmişlər. Onlar uran filizinin müxtəlif fraksiyalarında şüalanma verən iki element – polonium (bismut-sulfid fraksiyası) və radiumu (barium-xlorid fraksiyası) kəşf etmişlər. Mariya Kuriyə təklifi ilə maddələrin şüaburaxma xassəsi radioaktivlik adlandırılmışdır.

İngilis alimi Ernest Rezerford 1899-cu ildə apardığı tədqiqatlara əsaslanaraq uranın buraxdığı şüaların ən azı iki tip şüadan ibarət olduğunu demişdir. Rezerford bu şüalardan birini α (alfa), digərini β (beta) adlandırmışdır. Bu hadisədən çox keçməmiş Fransa alimi Pol Villar üçüncü tip şüaların γ (qamma) mövcud olduğunu xəbər vermişdir.

α - şüaları kütləsi 4, yükü 2+ olan α -hissəciklərdən təşkil olunmuşdur. α - hissəciklər kütləsi və yükünə görə helium nüvələridir (He^{+2}). α - hissəcik 14000-20000 km/san sürətlə hərəkət edir. Alfa hissəciyin yükü və kütləsi onun elektrik və maqnit sahəsində meyli etməsinə görə təyin edilmişdir. Hər bir radioaktiv element üçün α - hissəciyin sürəti müxtəlifdir. α - hissəcik havada güclü ionlaşdırıcı təsire malikdir. Oksigen və azot molekulları ilə toqquşaraq onlardan elektron ayırır.

Radioaktiv maddenin buraxdığı hissəciyin enerjisi onun sürəti və kütləsinə görə hesablanır. 20000 km/san sürətlə

hərəkət edən α - hissəciyin enerjisi 8,8 MeV olur. Enerjisinin böyük olmasına baxmayaraq, α -hissəcik maddənin daxilinə keçə bilmir. α - hissəciklərin qazlarda nüfuzetmə məsafəsi nisbətən böyük olur. Havada bu məsafə 15° və 760 mm cive sütunu şəraitində santimetrlerle ölçülür və hissəciyin qaçış uzunluğu adlanır. Enerjisi 3 MeV olan α - hissəciyin havada qaçış uzunluğu göstərilən şəraitdə 1,7sm-dir. Qaz molekullarının ionlaşması hissəciklərin kinetik enerjisini azaldır. Bir α - hissəcik 200.000 cüt qaz ionları əmələ gətirə bilər. Buna görə də o enerjisini tez sərf edir və dayanır. Hissəciyin uçuşu sona çatdıqdan sonra özünə iki elektron birləşdirməklə helium atomuna çevrilir. Buna görə də radioaktiv mineralarda heliumun miqdarı çox olur. Bu hadisə α - hissəciyin helium atomunun nüvəsi olduğunu təsdiq edir. Buradan belə nəticə çıxır ki, radioaktivlik mahiyyətinə görə atomun parçalanması və elementlərin bir-birinə çevrilməsidir.

β - şüaları hərəkət edən elektronlardan təşkil olunmuşlar. Onların sürəti işıq sürətinə yaxındır. β - hissəcik maqnit və elektrik sahəsində α - şüaların əyilməsinin əksinə olan tərəfə əyilir. β - şüaların təsirinə məruz qalan obyektlər mənfi yüklənirlər. β - hissəciyin ionlaşdırıcı xassəsi zəif olduğuna görə qaçış uzunluğu böyük olur. Enerjisi 3 MeV olan β - hissəcik 1mm-də yalnız 4 cüt qaz ionları əmələ gətirir. Onun qaçış uzunluğu havada 13 m olur. β - şüaları qalınlığı 1mm olan alüminium vərəqdən keçir.

Qamma (γ) şüaları görünən işıq və rentgen şüaları kimi elektromaqnit şüalanmasıdır. Lakin qamma şüalarının dalğa uzunluğu kiçikdir. Bu şüalar maqnit və elektrik sahəsində istiqamətini dəyişmir. Onlar işıq sürəti ilə hərəkət edirlər. γ - şüaları da rentgen şüaları kimi difraksiya və interferensiyaya məruz qalmır. γ - şüalarının törətdikləri ionlaşma mexanizminə görə α - və β - şüalarının törətdikləri ionlaşmadan fərqlənir. Foton yayıldığı mühitdə atomlar tərəfindən udulana qədər enerjisini saxlayır. Rentgen və ultrabənövşəyi şüaların udulmasında olduğu kimi metaldan yüksək enerjili fotoelek-

tronlar ayrılır. Udulma anında foton öz enerjisini fotoelektrona verir və mövcudluğunu itirir.

γ - şüaların qaçış məsafəsi udulana qədər böyük olur. Bu şüalar bir neçə santimetr qalınlığında qurğuşun lövhədən keçir. Onların nüfuzetmə qabiliyyəti α - və β - şüalarına nisbətən böyükdür. γ - şüaların dalğa uzunluğu və enerjisi onların müxtəlif maddələrə təsirindən ayrılan elektronların enerjisine görə təyin edilir.

Radioaktiv maddələrin buraxdıqları şüaların enerjisi böyük olduğuna görə onların təsirindən maddələr kimyəvi dəyişikliyə uğrayır. Radium şüalarının təsirindən oksigen ozona çevrilir, su buxarları hidrogen və oksigenə parçalanır və s. Radioaktiv hissəciklər və onların toqquşmasından əmələ gələn sürətli ionlar canlı orqanizmlərin hüceyrələrini məhv edir. Onların bu xassələrindən orqanizmin bəzi toxumalarında əmələ gələn xərçəng xəstəliyini müalicə etmək üçün istifadə olunur. Xəstə toxumaların hüceyrələri sağlam hüceyrələrlə müqayisədə çox həssas olduqları üçün radioaktiv şüanın müəyyən miqdarının təsirindən parçalanırlar.

3.1.1. RADIOAKTİV ÇEVRİLMƏ

Radioaktivliyin öyrənilməsi göstərmişdir ki, radioaktiv elementlərin atomları zaman keçdikcə parçalanaraq başqa elementlərin atomlarına çevrilirlər. Buna görə də radioaktiv atomların yaşama müddəti məhdud olur. Radioaktiv atomların nüvələrinin parçalanması onların daxili quruluşu ilə əlaqədar olub radioaktiv parçalanma qanunu ilə müəyyən olunur. Bu qanuna görə zaman vahidi ərzində radioaktiv elementin parçalanan atomlarının sayı parçalanmayan atomlarının sayına mütənəsbidir:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-Kt} \quad (III.1)$$

burada N – radioaktiv atomların ilkin sayı, N_0 – parçalanmayan atomların sayı, K – radioaktiv parçalanmanın sürət sabiti,

$\ell = 2,72$ natural loqarifmin əsasıdır. Parçalanma sabiti radioaktiv elementin atomunun sıra nömrəsi və kütlə ədəindən asılıdır, onun miqdarından isə asılı deyil. K – radioaktiv elementi xarakterizə edən əsas kəmiyyətdir. Bir çox hallarda parçalanma sabiti əvəzinə yarımparçalanma dövrü anlayışından istifadə edilir. Radioaktiv izotopun başlanğıc miqdarının yarısının parçalanmasına sərf olunan zaman müddəti yarımparçalanma dövrü adlanır və $T_{\frac{1}{2}}$ ilə işarə edilir:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{K} \quad (III.2)$$

Hər hansı atom növünün yarımparçalanma dövrü sabit kəmiyyətdir.

Radioaktiv maddə nümunəsinin aktivliyi vahid zamanda parçalanmaların sayı ilə müəyyən olunur. α - və β - aktivliyə malik olan nümunələr üçün ölçü vahidi küri (Ki) qəbul edilmişdir. $1Ki=3,7 \cdot 10^{10}$ parç./san.

Radioaktiv elementlərin yarımparçalanma dövrləri böyük müxtəlifliyə (10^{10} ildən 10^{11} saniyəyə qədər) malikdir. Təbii radioaktiv atomların əksəriyyətinin parçalanma məhsulları da radioaktiv olurlar.

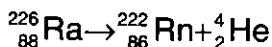
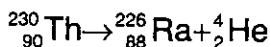
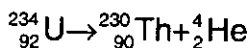
Təbiətdə çoxlu sayda davamsız atom nüvələri öz-özünə parçalanaraq başqa nüvələrə çevrilirlər. Təbii nüvələrin öz-özünə parçalanması prosesi təbii radioaktivlik adlanır. Öz-özünə gedən nüvə proseslərinin əsas tiplərinə α - və β - parçalanmalar və spontan bölünmə aiddir.

Təbii radioaktivlik kəşf olunduqdan sonra radioaktiv maddələrin parçalanma məhsullarında çoxlu sayda nüvələr aşkar edilmişdir. Bu nüvələrin hər birinə ayrılıqda kimyəvi element kimi baxılırdı. Buna görə də elementlərin sayı dövri sistemdə xanaların sayından çox olurdu. Bununla yanaşı bəzi elementlərin artıq məlum olan elementlərlə eyni kimyəvi xassəyə malik olmaları da müəyyən edilmişdir. Beləliklə, elementlərin sayı ilə dövri sistemin quruluşu arasında ziddiyyət yaranmışdır. Yalnız izotop anlayışı elmə daxil edildikdən sonra (F.As-

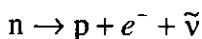
ton, F.Soddi) bu ziddiyyət aradan qaldırıldı və təbii radioaktiv çevrilmələrin ardıcılığını müəyyən etmək mümkün oldu.

1913-cü ildə polyak alimi Kazimej Fayans və ingilis alimi Frederik Soddi bir-birindən asılı olmayaraq radioaktiv çevrilmənin yerdəyişmə qanununu kəşf etmişlər. Yerdəyişmə qanununun əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. Atomun α - hissəcik buraxmaqla parçalanmasında əmələ gələn elementin sıra nömrəsi 2 vahid, atom kütləsi isə 4 k.v. qədər kiçik olur. α - parçalanma nəticəsində əmələ gələn element dövrü sistemdə iki xana solda yerləşir.
2. Atomun β - hissəcik buraxmaqla parçalanmasında əmələ gələn elementin sıra nömrəsi bir vahid artır, atom kütləsi isə dəyişmir. β - parçalanma nəticəsində əmələ gələn element dövrü sistemdə bir xana sağda yerləşir.
3. γ -şüalanmada atomun yükü və kütləsi dəyişmir. α - parçalanma atom kütləsi 208-dən böyük olan elementlərin əksəriyyəti üçün xarakterikdir. Məsələn, uran-234, torium-230, radium-226 və s.

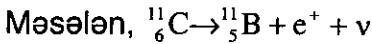
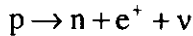


β - parçalanmada atom nüvəsi elektron e^- və ya pozitron e^+ buraxır, yaxud da ona yaxın olan energetik səviyyələrin birindən elektron tutur. Bu zaman neytron protona və ya proton neytrona çevrilir. β - parçalanma yüksüz hissəciklərin neytrino ν və ya antineytrininonun $\bar{\nu}$ ayrılması ilə müşayiət olunur. Elektron ayırmaqla gedən β - parçalanmada elektron və antineytrino ayrılır:

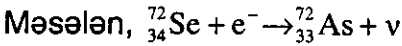
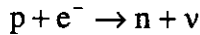


Məsələn, ${}_{83}^{214}\text{Bi} \rightarrow {}_{84}^{214}\text{Po} + e^- + \bar{\nu}$

Pazitron β - parçalanmada pozitron və neytrino ayrılır:



Elektron tutulması ilə gedən β^- - parçalanmada neytrino ayrılır:



Ağır elementlərin nüvələrinin öz-özünə iki hissəyə (bəzi hallarda üç və dörd) parçalanması spontan bölünmə adlanır. Spontan bölünmədə neytronlar ayrılır.

Yerdəyişmə qanunu radioaktiv elementlərin dövrü sistemdə yerini və kimyəvi xassələrini müəyyən etməyə kömək etdi. Lakin dövrü sistemdə elementlərin ardıcıl sırasının müəyyən olunmasında əsas xidmətlər ingilis alimi Mozliyə məxsusdur (bax: 1.4.2). Mozli 1913-cü ildə nüvənin müsbət yükünü təyin etmək üçün rentgen-spektroskopiya üsulunu təklif etdikdən sonra elementlərin sıra nömrəsinin ədədi qiymətləri dəqiqləşdirildi və radioaktiv elementlərin birinin digərinə çevrilməsinin həqiqi ardıcılığı müəyyən olundu.

3.1.2. RADİOAKTİV SİRALAR

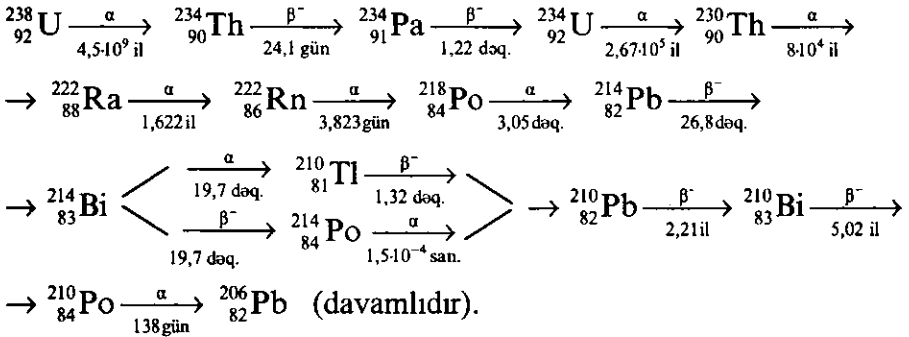
Dövrü sistemdə bismutdan sonra yerləşən elementlər ardıcıl radioaktiv çevrilmələrin üzvləridir. Radioaktiv elementlər genetik əlaqələrinə görə ailələr və ya sıralar əmələ gətirirlər. Hər bir radioaktiv sıranın birinci elementi böyük yarımparçalanma dövrünə malik olur. Buna görə də yalnız birinci elementinin yaşama müddəti böyük olan sıralar (uran sırası, torium sırası, aktinium sırası) Yerin mövcud olmasından hazırkı dövrə qədər keçən 4,5-5 mlrd. il ərzində qala bilmişlər. Göstərilən üç sıradan başqa təbiətdə neptunium sırası da mövcud olmuşdur. Lakin, bu sıranın elementləri praktiki olaraq tam parçalanmışlar. Bu sıranın elementləri süni çevrilmələr

nəticəsində alınır. Hər hansı radioaktiv sıra radioaktiv olmayan elementin izotopu ilə sona çatır.

Uran, torium və aktinium sırasının sonuncu elementi qurğuşundur. Bu sıraların hər birində qaz halında element (radon) iştirak edir. Bunlar üçün zəncirin ikiləşməsi xarakterikdir. Üç sıranın birlikdə 45 üzvü var. Onların çoxu izotoplardır. Bu sıraların elementləri dövri sistemdə sıra nömrəsi 81-dən 92-yə qədər olan yerləri tuturlar.

Sıralarda yalnız α - və ya β - çevrilmələr getdiyinə görə onların qonşu üzvlərinin kütlə ədədləri ya 4 vahid fərqlənir (α - parçalanma), yaxud da bərabər olur (β - parçalanma).

Uran sırası $^{238}_{92}\text{U}$ - izotopundan əmələ gələn elementləri birləşdirir. Bu sıra qurğuşunun $^{206}_{82}\text{Pb}$ davamlı izotopu ilə sona çatır. Sıranın bütün üzvlərinin kütlə ədədi $A = 4n+2$ formulu ilə ifadə olunur. Burada n 51-dən 59-a qədər tam ədədlərdir, 2 toplananı sıranın hər bir üzvünün kütlə ədədini 4-ə böldükdə alınan qalıqdır. Aşağıda uran sırasında çevrilmələrin ardıcılığı verilir:

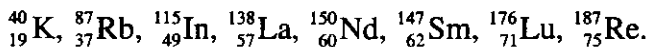


Torium sırası $^{232}_{90}\text{Th}$ izotopu ilə başlanır. Radioaktivliyi uranla müqayisədə azdır. Bu sıra qurğuşunun davamlı izotopu $^{208}_{82}\text{Pb}$ ilə sona çatır. Sıranın üzvlərinin kütlə ədədi 4-ə qalıqsız bölünür. Onların kütlə ədədi $A=4n$ ümumi formulu ilə təyin olunur.

Aktinium sırası uranın $^{235}_{92}\text{U}$ izotopundan əmələ gəlir. Bu izotopa aktinouran da deyilir. Aktinium sırası qurğuşunun $^{207}_{82}\text{Pb}$ davamlı izotopu ilə sona çatır. Bu sıranın elementlərinin kütlə ədədini 4-ə böldükdə qalıqda 3 alınır. Aktinium sırasına kütlə ədədi $A=4n+3$ olan elementlər daxildir.

Neptunium sırasına neptuniumun $^{237}_{93}\text{Np}$ izotopunun parçalanmasından əmələ gələn elementlər aiddir. Onların kütlə ədədi $4n+1$ formulu ilə təyin olunur. $^{237}_{93}\text{Np}$ izotopunun yarımparçalanma dövrü 2,2 mln. ilə yaxındır. Sıraya daxil olan elementlərin yarımparçalanma dövrü $1,6 \cdot 10^5$ ildən çox olmur. Neptunium sırası bismutun davamlı izotopu $^{209}_{83}\text{Bi}$ ilə tamamlanır.

Göstərilən radioaktiv sıraların elementlərindən başqa təbiətdə sıra nömrəsi 81-dən kiçik olan elementlərin radioaktiv izotopları da mövcuddur:



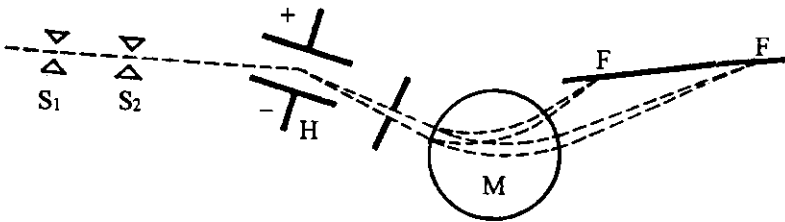
Bunlardan samarium α - hissəcik, qalanları β - hissəcik şüalandırırlar.

3.2. İZOTOPLAR

XX əsrin birinci onilliyində radioaktiv parçalanma proseslərinin mexanizminə dair toplanmış təcrübi faktlar kimyəvi elementlərin atomları haqqında XIX əsrdə mövcud olan təsəvvürləri kökündən dəyişirdi. İngilis alimi F.Soddi radioaktiv parçalanma məhsullarını öyrənərkən belə nəticəyə gəlmişdir ki, eyni elementin dövrü sistemdə sıra nömrəsi eyni (nüvəsinin yükü), lakin atom kütləsinə görə fərqlənən müxtəlif atomları ola bilər. Bu atomların kimyəvi xassələri oxşar olduqlarına görə onları kimyəvi üsullarla bir-birindən ayırmaq olmur. F.Soddi belə atomları «izotoplar» adlandırmışdır. «İzotop» yunanca («izos» - eyni, «topos» - yer) «eyni yer» deməkdir.

1913-cü ildə ingilis alimi Frensis Uilyam Aston təbiətdə elementlərin izotop qarışığından ibarət olmasını təcrübədə təsdiq etmişdir. O, ilk dəfə olaraq izotopları onların kütlələrinin müxtəlifliyinə əsaslanan üsullarla ayırmışdır. Kütlələri müxtəlif olan atom və ya molekullar diffuziya sürəti və bəzi başqa xassələrinə görə fərqlənilir. Aston izotopları ayırmaq üçün diffuziya və elektromaqnit üsulunu təklif etmişdir. Diffuziya üsulu ilə ilk dəfə neonun $^{20}_{10}\text{Ne}$ və $^{22}_{10}\text{Ne}$ izotoplarını ayırmaq mümkün olmuşdur. Hazırda bu üsuldən kimya texnologiyasında geniş istifadə olunur.

İzotopların elektromaqnit üsulu ilə ayrılması Astonun ən böyük kəşfi sayılır. Bu üsul ionlaşmış atomların elektrik və ya maqnit sahəsində əyilmələrinə əsaslanır. Elektromaqnit üsulu ilə izotopların ayrılması Astonun hazırladığı kütlə spektroqrafı adlanan cihazda aparılır (şəkil 19). Vakuüm borusunda elektrik yükünün təsirindən əmələ gələn müsbət yüklü ionlar potensiallar fərqi nəticəsində tələb olunan həddə qədər sürətləndirilir. İonlar cihazın dar məsəməsindən S_1S_2 keçdikdən sonra əvvəlcə elektrik H , sonra isə maqnit sahəsinin M təsirinə məruz qalaraq fotoqrafiya lövhəsinin FF üzərinə düşür. Kütləsi və yükünə görə fərqlənən müsbət yüklü ionlar müxtəlif sürətlə hərəkət etdikləri üçün fotolövhənin müxtəlif sahələrində qara xətlər əmələ gətirirlər. Bu üsulla alınan təsvirlər kütlə spektri adlanır. Alınan kütlə spektrinə əsasən izotopların atom kütləsi təyin edilir.



Şəkil 19. Kütlə spektroqrafı.

Hazırda izotopların geniş miqyasda tətbiqi ilə əlaqədar olaraq onların təmiz halda ayrılması və elementlərin izotop tərkibinin süni dəyişdirilməsi üçün çoxlu sayda üsullar müəyyən edilmişdir. Bunlara termodiffuziya, izotop mübadiləsi reaksiyası və s. aiddir.

İzotopların kəşfi atom kütlələrinin təyinində mövcud olan mübahisəli məsələləri aydınlaşdırdı. Hələ 1815-ci ildə ingilis alimi Uilyam Praut bütün elementlərin hidrogen atomlarından təşkil olunmalarına dair nəzəriyyə vermişdir. Prauta görə elementlərin atom kütlələri tam ədədlərlə ifadə olunmalıdır. Lakin sonralar daha dəqiq üsulların köməyi ilə Yens Yakob Berselius, Jan Serve Stas və başqa görkəmli kimyaçılar atom kütlələrinin tam ədədlərlə ölçülməsinin mümkün olmadığını təcrübədə təsdiq etdilər.

Elementlərin izotop tərkibinin öyrənilməsi atom kütlələrinin tam ədədlərlə ifadə olunmasının səbəbini aydınlaşdırdı. Məlum oldu ki, təcrübədə təyin olunan atom kütləsi elementlərin əksəriyyətinin həqiqi kütləsini deyil, onların təbiətdə yayılmış izotoplarının kütlə ədədlərinin orta qiymətini ifadə edir. Məsələn, təbii xlor 75% xlor -35, 25% xlor -37 izotoplarından ibarətdir. İzotop tərkibinə görə xlorun atom kütləsi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$A_{Cl} = 35\left(\frac{75}{100}\right) + 37\left(\frac{25}{100}\right) = 35,5 \text{ k.v.}$$

İzotopların təmiz halda alınması mümkün olduqdan sonra məlum oldu ki, doğrudan da onların hər birinin atom kütləsi tam ədədlə ifadə olunur. Neytronların kəşfi (1932, Çedvik) izotoplar və onların atom kütlələri haqqında təsəvvürləri genişləndirdi. Müəyyən edildi ki, hansı elementə aid olmasından asılı olmayaraq hər bir atom növü nuklonların (proton və neytronlar) sayı ilə xarakterizə olunur. Müəyyən sayda proton və neytronları olan nüvələr (atomlar) nuklidlər adlanır. Elementin izotopları protonların sayı eyni, lakin neytronların sayı müxtəlif olan nuklidlərdir. Nuklidlərin kütlə ədədi proton və neytronların sayına bərabərdir. Beləliklə, atom kütlələri və

nüvənin quruluşuna dair yeni məlumatlar Praut nəzəriyyəsini təsdiq etmişdir.

İzotopların öyrənilməsi atom kütlə vahidinin müəyyən edilməsində mühüm rol oynadı. Belə ki, təbii oksigenin üç izotopun ($^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$) qarışığından ibarət olması aşkar edildikdən (1929, Ciok və Conston) sonra atom kütlələrinin oksigen vahidindən imtina edilmiş və 1961-ci ildə nəzəri və tətbiqi kimyanın Beynəlxalq İttifaqı tərəfindən karbon vahidinə keçmək qərarına alınmışdır.

Elementlərin izotoplarının sayı müxtəlif ola bilər. Məsələn, qalayın 10, ksenonun 9, civənin 7 və s. izotopu məlumdur. Bəzi elementlər təbiətdə yalnız bir izotop halında yayılmışlar. Dövri sistemdə belə elementlərin sayı 21-ə bərabərdir:

Be, F, Na, Al, P, Se, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Th. Berilliumdan başqa qalan elementlərin sıra nömrəsi təkdir. Sıra nömrəsi cüt olan elementlərin izotoplarının sayı çox olur.

Eyni elementin izotopları eyni kimyəvi işarə ilə göstərilir. Elementin kimyəvi işarəsinin solunda yuxarıda atom kütləsi, aşağıda nüvəsinin yükü göstərilir. Bəzi elementlərin izotoplarına müstəqil adlar verilmişdir. Məsələn, hidrogenin izotopları ^1_1H - protium, ^2_1D - deyterium (ağır hidrogen atomu), ^3_1T - tritium adlanır.

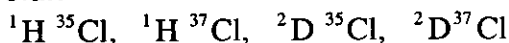
İzotoplar davamlılığına görə fərqlənirlər. Məlum olan kimyəvi elementlərin 26-nın bir, 55-nin bir neçə davamlı izotopu vardır. Süni üsullarla 1200-ə qədər radioaktiv izotop alınmışdır.

Hidrogen müstəsna olmaqla eyni elementin izotopları kimyəvi xassələrinə görə fərqlənmirlər. Hidrogenin izotoplarının oksigenlə əmələ gətirdikləri birləşmələrin H_2O , D_2O , T_2O kimyəvi xassələri müxtəlifdir. D_2O – ağır su adlanır. Kimyəvi reaksiyalar ağır suda yavaş gedir. Ağır suda orqanizmlərin həyat fəaliyyəti dayanır, fermentlərin aktivliyi azalır. T_2O – ifrat ağır su adlanır. Təbiətdə olmur, süni üsullarla alınmışdır. Tritium hidrogenin radioaktiv izotopudur.

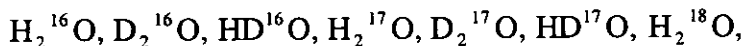
İzotopların kəşfi kimyəvi elementlərin dövrü sistemdə yerini dəqiqləşdirdi. Atom kütlələrinin artması ardıcılığına əsaslanan dövrü sistem cədvəlində kalium (39.01) arqondan (39.95) əvvəl yerləşirdi. Müxtəlif elementlərin kütlə ədədi eyni olan izotoplarının mövcud olması aşkar edildikdən sonra məlum oldu ki, elementlərin atom kütlələri onların ağır və yüngül izotoplarının nisbi miqdarından asılıdır. Təbiətdə kalium $^{39}_{19}\text{K}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{41}_{19}\text{K}$, arqon $^{36}_{18}\text{Ar}$, $^{38}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{18}\text{Ar}$ izotopları halında yayılmışlar. İzotop qarışığında kaliumun yüngül $^{39}_{19}\text{K}$ izotopu, arqonun isə ağır $^{40}_{18}\text{Ar}$ izotopu üstünlüyə malikdir. Elementin orta nisbi atom kütləsi onun miqdarı çox olan izotopunun (yüngül və ya ağır) nisbi atom kütləsinə yaxın olur. Göründüyü kimi bu elementlərin atom kütlələri onların dövrü sistemdə yerinin müəyyən olunmasında əsas götürülə bilməz. Atomların xassələri onların nüvələrinin yükündən asılıdır. Kimyəvi elementlər dövrü sistemdə atom nüvələrinin müsbət yükünün artması ardıcılığı ilə yerləşirlər.

Atom kütlələri eyni, nüvələrinin yükü müxtəlif olan elementlər izobarlar adlanır. Arqon, kalium və kalsiumun atom kütləsi 40 olan izotopları mövcuddur: $^{40}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$. Atom kütləsi eyni olan izotoplar başqa elementlər üçün də məlumdur: $^{54}_{24}\text{Cr}$ və $^{54}_{26}\text{Fe}$, $^{123}_{51}\text{Sb}$ və $^{123}_{52}\text{Te}$.

İzotopların sayından asılı olaraq elementlər izotop tərkibi müxtəlif olan birləşmələr əmələ gətirirlər. Belə birləşmələr kütlələrinə görə fərqlənirlər, lakin onların kimyəvi xassələri (deyterium və tritiumlu birləşmələr müstəsna olmaqla) birbirinə yaxın olur. Məsələn, xlorid turşusu hidrogenin və xlorun izotoplarından asılı olaraq kütlələri müxtəlif olan molekullardan ibarət olur:



Təbii su aşağıdakı molekulların qarışığından ibarətdir:



$\text{D}_2 \text{ } ^{18}\text{O}, \text{HD} \text{ } ^{18}\text{O}$. Suyun tərkibində $\text{H}_2 \text{ } ^{16}\text{O}$ molekulları çox olur.

3.2.1. NİŞANLANMIŞ ATOMLAR

Radioaktiv izotopların elm və texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiqi ilə əlaqədar olaraq müxtəlif üsullar yaranmış və inkişaf etmişdir. 1915-ci ildə macar alimi Dyord Xveşi və Avstriya alimi Firidirix Panet radioaktiv izotoplardan elementləri nişanlamaq üçün istifadə etməyi öyrənmişlər. Radioaktiv izotoplar elementin radioaktiv olmayan izotoplarından radioaktivliyinə görə fərqlənirlər. Radioaktivlik həmin atomlar üçün bir nişandır. Onları başqa atomlardan xüsusi cihazların köməyi ilə asanlıqla fərqləndirmək olar. Buna görə də radioaktiv izotopları nişanlanmış atomlar adlandırırlar. D.Xveşi və F.Panet göstərmişlər ki, radioaktiv izotopun şüalanmasından indikator kimi istifadə etməklə kimyəvi proseslərdə nişanlanmış atomların hansı molekulalara keçdiyini təyin etmək olur. Onlar az miqdarda nişanlanmış atom daxil etməklə kimyəvi reaksiyaların mexanizmini və canlı orqanizmlərdə gedən kimyəvi prosesləri öyrənmişlər. Lakin təbiətdə radioaktiv izotopların miqdarı az olduğuna görə nişanlanmış atomları kimyəvi və bioloji proseslərin öyrənilməsinə geniş miqyasda tətbiq etmək mümkün olmurdu. Süni radioaktivlik kəşf olunduqdan sonra (1934, Frederix və İren Jolio-Kürilər) orqanizmə təbii yolla daxil olan elementlərin (karbon, fosfor, sink və s.) təbiətdə olmayan radioaktiv izotoplarının alınması təbət, biologiya və başqa elmlərin mühüm problemlərinin nişanlanmış atomların köməyi ilə öyrənilməsini sürətləndirmişdir.

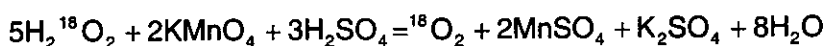
Qarışıqların tərkibində izotopları aşkar etmək üçün daha həssas üsullar kəşf olunduqdan sonra elementlərin radioaktiv olmayan davamlı izotoplarından da nişanlanmış atom kimi istifadə edilmişdir. Bu izotopların üstünlüyü onların şüalanma verməmələridir. Lakin onları aşkar etmək üçün mürəkkəb cihazlar tələb olunur.

Hazırda nişanlanmış atomlar üsulu ilə aparılan tədqiqatlarda radioaktiv izotoplardan istifadə olunur. Radioaktiv izotopların üstünlüyü onların yüksək həssaslığa malik olmaları, dəqiqliklə təyini və tətbiq olunan cihazların sadəliyidir. Ele-

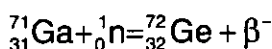
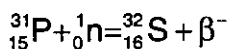
mentlərin əksəriyyətinin radioaktiv izotopunu almaq mümkündür. Radioaktiv izotoplar şüalanma verdikləri üçün onların çox kiçik miqdarından istifadə edilir.

Kimyəvi reaksiyaların mexanizmi və maddələrin quruluşunun nişanlanmış atomların iştirakı ilə öyrənilməsi nəzəri kimyanın inkişafında mühüm rol oynamışdır. Nişanlanmış atomlar tədqiqatın xarakterinə uyğun olaraq müxtəlif istiqamətlərdə tətbiq olunur. Onlardan bəziləri ilə tanış olaq.

Təcrübədə hidrogen-peroksidin oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn oksigenin hansı maddədən ayrılmasına dair üç mülahizə söyləmək mümkündür: 1) hidrogen-peroksiddən, 2) oksidləşdiricidən, 3) hidrogen-peroksiddən və oksidləşdiricidən. Bu mülahizələrdən hansının doğru olmasını nişanlanmış atomun köməyi ilə asanlıqla müəyyən etmək olur. Bunun üçün istifadə olunan hidrogen-peroksid oksigenin ağır izotopu $^{18}_8\text{O}$ ilə doydurulur. Reaksiya nəticəsində alınan oksigenin yalnız $^{18}_8\text{O}$ izotopundan ibarət olması birinci mülahizənin doğru olduğunu təsdiq edir:

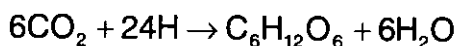


Nişanlanmış atomlardan kimyəvi birləşmələrin və qarışıqların miqdarı analizində istifadə olunur. Nişanlanmış atomların iştirakına əsaslanan miqdarı analiz üsulları iki qrupa bölünür. Birinci qrupa izotop durulaşması və radiometriya, ikinci qrupa radiokimya və spektrometriya üsulları aiddir. Birinci qrup üsullarda analiz olunan nümunəyə elementin radioaktiv izotopu daxil edilir. İkinci qrup üsullarda isə radioaktiv izotop analiz olunan nümunənin şüalanmasından əmələ gəlir. Məsələn, tərkibində fosfor və qallium olan yarımkəçirici germanium nümunəsini neytronlarla şüalandırırdıqda nüvə reaksiyaları nəticəsində kükürdün və germaniumun izotopu alınır:



Nümunənin şüalanmasından əmələ gələn radioaktiv izotopun yarımparçalanma dövrü və şüalanma enerjisinə görə qarışığın növü, şüalanma intensivliyinə görə onun miqdarı təyin olunur.

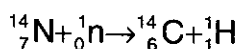
Nişanlanmış atomlardan istifadə etməklə fotosintezin mexanizmini açmaq mümkün olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bitkilərin atmosfərə buraxdığı oksigen əvvəllər təsəvvür olunduğu kimi karbon qazının parçalanmasından ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$) deyil, suyun fotolizindən əmələ gəlir ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{e}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$). Fotosintez prosesində karbon qazı bitkilər tərəfindən mənim-sənilərək karbohidrata çevrilir:



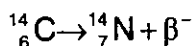
Nişanlanmış atomlardan təbətərdə xərcəng xəstəliyinin aşkar olunması və müalicəsində istifadə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, xəstə toxumalar fosforu sağlam toxumalara nisbətən daha tez assimilyasiya edir. Orqanizmə radioaktiv fosfor daxil etməklə şüalanmanı qeydə alan xüsusi cihazlar vasitəsi ilə xəstə toxumalar aşkar edilir.

Bitkilərdə mikroelementlərin rolunu müəyyən etmək üçün nişanlanmış atomlardan geniş istifadə olunur. Pomidorun becərilməsində sinkin əhəmiyyətini müəyyən etmək üçün qida məhluluna sinkin radioaktiv izotopu daxil edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, sink pomidorun toxumalarında toplanır. Buradan belə nəticəyə gəlmişlər ki, sink toxumların inkişafına kömək edir.

Amerika alimi Uillrad Frenk Libi təbiətdə karbonun radioaktiv izotopunun $^{14}_6\text{C}$ əmələ gəlməsi və onun fiziki, kimyəvi və biokimyəvi proseslərdə iştirakını öyrənmişdir. U.Libi göstərmişdir ki, Yer atmosferinin yuxarı qatında kosmik şüaların tərkibində olan neytronların azotun $^{14}_7\text{N}$ izotopu ilə qarşılıqlı təsirindən karbonun radioaktiv $^{14}_6\text{C}$ izotopu əmələ gəlir:



$^{14}_6\text{C}$ izotopunun yarımparçalanma dövrü 5600 ildir. Göstərilən reaksiyanın fasiləsiz getməsinə baxmayaraq, atmosferdə $^{14}_6\text{C}$ izotopunun miqdarı az olur. Bu onunla izah olunur ki, radioaktiv karbon atomları əmələ gəldikləri anda yüksək enerjiyə malik olduqları üçün oksigenlə reaksiyaya daxil olaraq karbon qazına çevrilirlər. Karbon qazını bitkilər mənimsəyir və karbonun radioaktiv izotopu əmələ gələn üzvi maddənin tərkibində heyvanlara keçir. Bitki və ya heyvan məhv olduqda $^{14}_6\text{C}$ izotopunun udulması dayanır. Bitki və ya heyvan qalıqlarında toplanmış $^{14}_6\text{C}$ izotopu β^- hissəcik buraxmaqla yenidən azota çevrilir:



Bu reaksiya bitki və heyvan qalıqlarının yaşını və onların tərkibində olan radioaktiv karbon atomunun atmosferdə nə zaman əmələ gəldiyini təyin etməyə imkan verir.

3.3. ELEMENTAR HİSSƏCİKLƏR

Elementar hissəciklərin əmələ gəlməsi, parçalanması və çevrilməsi prosesləri ilə kimyəvi reaksiyalar arasında ümumi yaxınlıq mövcuddur. Bu reaksiyaların və həmçinin elementar hissəciklərin xassələrinin öyrənilməsi müasir kimyanın nəzəri problemlərinin həlli və tədqiqat metodlarının təkmilləşməsində böyük əhəmiyyətə malikdir.

Hazırda antihissəciklər də daxil olmaqla 350-dən çox elementar hissəcik məlumdur. Onların çoxu davamsızdır, yalnız laboratoriya şəraitində alınrlar. Elementar hissəciklərin bəziləri təbiətdə sərbəst və ya zəif birləşmiş halda olurlar. Hər bir materiya növü sükunət kütləsi müvafiq olaraq $m \neq 0$ və $m=0$ olan elementar hissəciklərin müəyyən dəstindən qurulur. Bunlara protonlar, neytronlar, elektronlar, γ -fotonlar, neytrino, antineytrino və s. aiddir. Kimyəvi elementlərin atomlarında çoxlu sayda elementar hissəciklər olur.

Elementar hissəciklərin mühüm xassələri onların sükunət kütləsi, yükü, spini və orta yaşama müddətidir.

Sükunət kütləsinin vahidi olaraq elektronun sükunət kütləsi m_e və ya MeV (enerji vahidi) götürülür. Hazırda məlum olan bütün elementar hissəciklərin sükunət kütləsi sıfırdan 2600 m_e və ya 1330 MeV-a qədər dəyişir. Elektronun sükunət kütləsi $m_e=0,000549$ a.v. və ya 0,511 MeV-dur, 1 a.v.=931,48 MeV.

Hazırda məlum olan bütün hissəciklər müsbət və ya mənfi, tam və ya sıfır yükə malikdirlər.

Elementar hissəciklərin əksəriyyətinin spini var. Onların spini $1\hbar$, $1/2\hbar$ və ya 0 ola bilər. $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Elementar hissəciklərin yaşama müddəti (spontan yarımparçalanma dövrü) müxtəlifdir. Yaşama müddəti sabit və 10^{-10} saniyə olan hissəciklər mövcuddur. Orta yaşama müddəti 10^{-23} - 10^{-22} san. olan hissəciklər rezonanslar adlanırlar. Elementar hissəciklərin əksəriyyəti qısa zaman ərzində başqa hissəciklərə və ya hər hansı fiziki sahəyə çevrilirlər.

1928-ci ildə ingilis alimi Moris Dirak kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanaraq belə nəticəyə gəlmişdir ki, hər bir elektrik yüklü hissəciyin antihissəciyi mövcuddur. Elementar hissəciklərin və antihissəciklərin kütləsi, spini və bir çox başqa xassələri eynidir. Elektrik yükü, maqnit momenti və əksər hallarda polyarizasiya istiqaməti qiymətəcə bərabər, lakin işarəsinə görə müxtəlif olur. Məsələn, elektron və anti-elektron sayılan pazitron əks elektrik yükünə malikdir (e^- və e^+). Onların kütləsi və spinləri eynidir. Hissəciyin öz antihissəciyi ilə toqquşması bütün hallarda onların anniqilyasiyası (məhv olması) ilə nəticələnir. Belə hissəciklərin kütlələri yüksək enerjili işıq dalğalarına və ya yüksək sürətlə hərəkət edən, nisbətən yüngül hissəciklərə çevrilirlər.

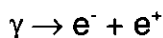
Elementar hissəciklər daxili quruluşa malikdirlər. Övvəllər təsəvvür olunduğu kimi elementar hissəciklər "bölünməyən" deyil. Onlar materianın bölünməsinin keyfiyyətəcə yeni səviyəsini təşkil edirlər. Elementar hissəciklərin quruluşu fasilə-

siz əmələ gələn və yenidən parçalanan hissəciklər haqqında təsəvvürlərə əsasən izah olunur. Elementar hissəciklərə «sadə», «mürəkkəb», «tərkib hissələri» anlayışları tətbiq edilmir. Məlumdur ki, kimyəvi maddənin molekulu müəyyən sayda atomlardan təşkil olunur, parçalandıqda atomların sayı dəyişmir. Lakin elementar hissəciklərin parçalanma məhsullarının özləri də elementar hissəciklərdir. Məsələn, neytronun parçalanmasından proton, elektron və antineytrino əmələ gəlir. Digər tərəfdən bu hissəcikləri başqa reaksiyalarla da almaq olur.

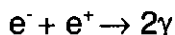
Elementar hissəciklərdən bəzilərinin mühüm xassələri ilə tanış olaq.

Elektron (e^- , β^- - hissəcik). İngilis alimi Cozef Con Tomson 1897-ci ildə elektronu kəşf etmiş və xassələrini öyrənmişdir. Elektron yükü $e=1,602 \cdot 10^{-19}$ Kl və ya $4,8 \cdot 10^{-10}$ el.st. vahid, kütləsi $m=9,11 \cdot 10^{-28}$ q olan davamlı hissəcikdir. Onun spini 1/2, maqnit momenti 1,0011 Bor maqnitonudur.

Pazitron (antielektron, müsbət elektron e^+ və ya β^+ -hissəcik). Amerika alimi Karl Devid Anderson 1932-ci ildə kosmik şüaların tərkibində pazitronun olmasını kəşf etmişdir. Pazitronun γ - kvantlardan əmələ gəlməsi müəyyən olunmuşdur:



Pazitron davamlı hissəcikdir, lakin onun Yer şəraitində yaşama müddəti çox qısdır. Pazitronun elektronla toqquşmasından iki γ - kvantı əmələ gəlir:



Bu proses anniqilyasiya(məhv olma) adlandırılmışdır. Lakin bu söz xüsusi mənasına görə prosesi düzgün əks etdirmir, çünki elektron-pazitron cütü məhv olmur, fotonun materiyasına çevrilir.

Proton (p və ya p^+). 1886 -cı ildə alman alimi Eugen Qoldşteyn boşalma borusunda müsbət yüklü şüaların olmasını müşahidə etmişdir. 1898-ci ildə alman alimi Vilhelm Vin

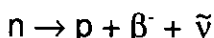
kimyəvi və fiziki tədqiqatlara əsasən hidrogen ionlarının ən kiçik müsbət yük daşıyıcısı olduğunu göstərmişdir. Bu məlumatların doğruluğunu 1914-cü ildə Ernest Rezerford özünün proton adlandırdığı müsbət yüklü hissəciyi kəşf etməklə təsdiq etmişdir.

Protonun kütləsi 1,007277 a.k.v, yükü +1, spini 1/2, maqnit momenti 2,793 Bor maqnitonuna bərabərdir. Proton sərbəst halda davamlıdır, lakin atom nüvəsində neytrona çevrilə bilər:



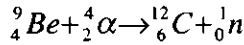
Antiproton (mənfi proton, p^-). Antiprotonu 1955-ci ildə İtalyan alimi Emilio Cino Serqo və onun əməkdaşları kəşf etmişlər. Antiprotonun kütləsi və spini protonda olduğu kimidir, lakin yükü əks işarəlidir. Protonla antiprotonun toqquşmasından π və K – mezonlar əmələ gəlir. Antiproton davamlıdır, spontan parçalanmır.

Neytron (n). Neytronu 1932-ci ildə İngilis alimi Ceyms Çedvik kəşf etmişdir. Neytronun kütləsi 1,00865 a.k.v., yükü 0, spini 1/2, maqnit momenti $-1,913$ Bor maqnitonudur. Neytron nisbi olaraq neytraldır. Onun daxilində mənfi yüklü "nüvə" var. "Nüvə" müsbət yüklü mezonlarla əhatə olunub. Nüvənin parçalanmasında (β - parçalanma) neytron protona çevrilir:

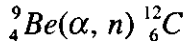


Neytronlar yüngül atomlarla toqquşduqda enerjisinin müəyyən hissəsini itirməklə yavaşyırlar. Kütləsi böyük olan atomla toqquşduqda neytronun enerjisi az dəyişir. Neytronlar tərkibində hidrogen atomları çox olan maddələr (parafin, su və s.) tərəfindən asanlıqla udulur. Neytron atom nüvəsi ilə zəif toqquşduqda nüvəyə birləşərək yeni atom nüvəsi əmələ gətirir.

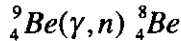
Neytron davamlı olmayan radioaktiv hissəcikdir. γ – qamma şüalanma nəticəsində protona çevrilir. Ən sadə neytron mənbəyi berilliumla radium duzlarının qarışığıdır. Belə qarışıqda alfa şüaları ilə təsir etdikdə berillium karbona çevrilir və neytron ayrılır:



və ya



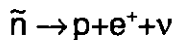
Neytronları Be nüvəsinə γ -şüalarla təsir etməklə də almaq olur:



Yüksək enerjili neytronlar (100 MeV) çox sürətli deytronların başqa atomlarla (${}^9_4\text{Be}$, ${}^3_1\text{T}$) qarşılıqlı təsirindən alınır.

Neytronların canlı orqanizmlərə təsiri rentgen şüaları və γ -şüalarına oxşayır. Neytronların təsirindən toxumalar zədələnilir, kimyəvi çevrilmələr nəticəsində sərbəst radikallar, peroksidlər və s. əmələ gəlir.

Antineytron (\bar{n}). Antineytronu 1956-cı ildə B.Kork, O.Piççioni (Amerika) əməkdaşları ilə birlikdə kəşf etmişlər. Antineytronun kütləsi və spini neytronda olduğu kimidir. Müsbət yüklü "nüvəsi" mezonlarla əhatə olunmuşdur. Onun maqnit momenti +1,913 Bor maqnitonudur. Maqnit sahəsində meyl etməsinə görə başqa hissəciklərdən fərqlənir. Elektrik yükünə malik deyil. Antineytron sərbəst halda radioaktivdir, parçalandıqda antiproton (p^-), pazitron (e^+) və neytrino (ν) əmələ gəlir:



Neytrino (ν). Neytrinonu 1959-cu ildə Frederik Raynes və Klayd Lorren Kouen kəşf etmişlər. 1931-ci ildə Volfqanq Pauli β -parçalanmanın bəzi xüsusiyyətlərini izah edərək maddə ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olan neytral hissəciyin mövcud olması haqqında məlumat vermişdir. İtaliya alimi Enriko Fermi bu hissəciyi "neytrino" (kiçik neytron) adlandırmışdır. Neytrino və onun antihissəciyinin (antineytrino) sükunət kütləsi və maqnit momenti sıfıra bərabərdir. Bu hissəciklər yalnız işıq sürəti ilə hərəkət etdikdə mövcud olurlar. Atomun elektron β^- -parçalanmasında antineytrino ($\bar{\nu}$), pazitron, β^+ -parçalanmasında isə neytrino əmələ gəlir.

Mezonlar. Yapon alimi Xideki Yukava 1935-ci ildə müəyyən etmişdir ki, nüvənin tərkib hissələri arasında təsir edən qüvvə sahəsinin kvantları kütləsi elektronun kütləsindən 200-300 dəfə böyük olan hissəciklərdir. 1937-ci ildə Amerika alimləri K.D.Anderson, S.Neddermeyer kosmik şüaların tərkibində elektrondan 200 dəfə ağır olan hissəciyi kəşf etmişlər. Yeni hissəciyin kütləsi müstəsna olmaqla bir çox xassələri elektrona oxşadığına görə Anderson onu ağır elektron adlandırmışdır. Sonralar bu hissəciyin kütləsinin elektronla protonun kütlələri arasında orta mövqe tutması nəzərə alınaraq ona mezon adı verilmişdir.

Atom nüvələrinə 380 MeV-a qədər sürətləndirilmiş α -hissəciklərlə təsir etməklə mezonların müsbət, mənfi və sıfır yüklü bir çox növləri (μ^+ , π^- , K - mezonlar) aşkar edilmişdir. μ -mezonların (μ^+ , μ^-) kütləsi 207 elektronun kütləsinə bərabərdir. Bu hissəcikləri K.D.Anderson və S.Neddermeyer kəşv etmişlər. Müsbət μ - mezon, mənfi μ - mezonun antihissəciyidir. Elektrondan fərqli olaraq davamsızdırlar:

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu + \bar{\nu}$$

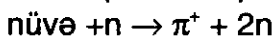
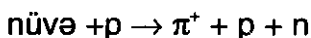
$$\mu^- \rightarrow e^- + \nu + \bar{\nu}$$

μ - **mezonların** nüvə ilə qarşılıqlı təsiri zəif olduğu üçün onların nüvəyə nüfuzu elektronlara oxşayır.

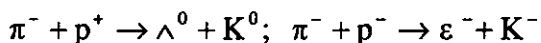
π - **mezonlar** (π , π^+ , π^0). Bu hissəcikləri ingilis alimi Sesil Frank Pauer və onun əməkdaşları 1947-ci ildə kəşf etmişlər. Onların orta yaşama müddəti $2,60 \cdot 10^{-8}$ saniyədir. π - mezonların spini sıfıra bərabərdir. Atom nüvələri ilə güclü qarşılıqlı təsirdə olurlar. π - mezonlar nüvə tərəfindən udulduqda güclü həyəcanlanma yaradır və atom nüvəsi ayrı-ayrı hissələrə parçalanaraq bütün istiqamətlərə uçurlar. Nüvə ilə toqquşduqda onlar μ - mezonlara, neytrinoya və ya γ - fotonlara çevrilirlər:

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu; \quad \pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}; \quad \pi^0 \rightarrow 2\gamma$$

π - mezonlar yüksək enerjili hissəciklərin nüvə ilə toqquşması zamanı əmələ gəlir:



K - mezonlar (K^+, K^-, K^0, \bar{K}^0). Bu hissəciklər 1947-ci ildə kəşf edilmişlər. Onların kütləsi 970 elektronun kütləsinə bərabərdir. Müsbət və mənfi K - mezonlar bir-birinin antihissəcikləridir. Onların yaşama müddəti $1,24 \cdot 10^{-8}$ saniyədir. Neytral K-mezonlar da bir-birinin antihissəcikləridir, lakin onların yaşama müddəti müxtəlifdir. K-mezonlar π - mezonların nuklonlarla qarşılıqlı təsirində əmələ gəlir:



Burada Λ^0 , ε - hiperonlardır. K - mezonlar atom nüvələri ilə toqquşduqda parçalanma törədirlər. Protonlarla toqquşduqda başqa hissəciklərə çevrilirlər.

3.4. NÜVƏNİN TƏRKİBİ VƏ XASSƏLƏRİ

Ağır elementlərin atomlarının radioaktiv parçalanmasında yüngül elementlərin atomlarının əmələ gəlməsi, elementar hissəciklərin (proton, neytron, mezonlar və s.) kəşfi və bir çox başqa təcrübə faktları atom nüvəsinin mürəkkəb quruluşa malik olmasını təsdiq etmişdir. 1932-ci ildə neytron kəşf olunduqdan dərhal sonra alman alimi V.K. Heyzenberq və rus alimləri D.D. İvanenko və E.N. Qapon nüvənin proton və neytronlardan təşkil olunmasına dair nəzəriyyə vermişlər. Bu nəzəriyyə məlum olan bütün elementlərin atomlarının təcrübədə müşahidə olunan yükünü və kütləsini izah etməyə imkan vermişdir.

Protonların sayı nüvənin müsbət yükünün qiymətini müəyyən edir. Atomda elektronların sayı nüvənin yükündən asılıdır. Elektronların sayı və yerləşməsi elementin kimyəvi xassəsini xarakterizə edir. Nüvənin yükünün elementin atomunun əsas xassəsi olmasını ingilis alimi Mozli təcrübədə təsdiq etmişdir.

Nüvənin tərkibinə daxil olan proton və neytronların cəmi kütlə ədədi(A) adlanır:

$$A=Z+N$$

Burada Z-protonların, N - neytronların sayıdır. Atomların nüvəsi müxtəlif sayda proton və neytronlardan əmələ gəlir. Nüvənin protonları və neytronları birlikdə nuklonlar adlanır. Yüngül elementlərin nüvələrində proton və neytronların sayı bir-birinə yaxın və ya bərabər olur. Məsələn, helium 2proton+2 neytron=4 nuklon, litium 3 proton + 4 neytron = 7 nuklon, bor 5 proton + 6 neytron = 11 nuklon, karbon 6 proton + 6 neytron = 12 nuklon, azot 7 proton + 7 neytron = 14 nuklon və s. Ağır atomlarda neytronların sayı protonların sayından daha böyük olur. Məsələn, qalay 50 proton + 68 neytron=118 nuklon, qurğuşun 82 proton+125 neytron = 207 nuklon, uran 92 proton + 146 neytron = 238 nuklon və s. Neytronların sayı bərabər olan atomlar da mövcuddur. Onlara izotonlar deyilir. Məsələn, ksenon 54 proton + 82 neytron = 136 nuklon, barium 56 proton+82 neytron=138 nuklon, lantan 57 proton + 82 neytron = 139 nuklon, serium 58 proton + 82 neytron = 140 nuklon.

Müəyyən edilmişdir ki, atom nüvəsinin təcrübədə təyin olunan kütləsi onu əmələ gətirən nuklonların kütlələrinin cəmindən kiçikdir. Məsələn, iki proton və iki neytrondan ibarət olan helium nüvəsinin kütləsi $2 \cdot 1,00757 \text{ k.v.} + 2 \cdot 1,00893 \text{ k.v.} = 4,03300 \text{ k.v.}$ olmalıdır. Lakin helium nüvəsinin təcrübədə təyin olunan kütləsi 4,00260 karbon vahidində (k.v.) bərabər olur. Doğrudan da, nüvənin kütləsi onu təşkil edən nuklonların kütləsindən 0,03040 k.v. qədər kiçikdir. Nuklonların kütləsi ilə nüvənin kütləsi arasındakı fərq ($4,03300 \text{ k.v.} - 4,00260 \text{ k.v.} = 0,03040 \text{ k.v.}$) kütlə defekti adlanır. Başqa elementlərin də nüvələrinin kütləsini hesabladıqda buna oxşar nəticə alınır.

Nuklonlardan atom nüvələri əmələ gələrkən kütlənin azalması nisbilik nəzəriyyəsinə əsasən izah edilir. Bu nəzəriyyəyə görə kütlə və enerji arasında əlaqə Eynşteyn tənliyi ilə ifadə olunur:

$$E = \Delta mc^2$$

Burada E-enerji, Δm -kütlə defekti, c-işıq sürətidir. Bu tənlik helium nüvəsinin iki proton və iki neytrondan əmələ gəlməsi prosesində kütlənin 0,0304 k.v. qədər azalmasına uyğun gələn enerjini hesablamağa imkan verir:

$$1k.v.=1,66 \cdot 10^{-27}kq, \quad c=3 \cdot 10^8 m/san$$

$$E=0,0304 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2=45,42 \cdot 10^{-13}C$$

$$1MeV=1,602 \cdot 10^{-13} Coul \text{ olduğuunu nəzərə alsaq}$$

$$E = \frac{45,42 \cdot 10^{-13}}{1,602 \cdot 10^{-13}} = 28,35 MeV$$

Kütlə defekti atom nüvələrinin davamlılığını və nuklonların nüvədə rabitə enerjisini müəyyən edir. Helium nüvəsində bir nuklonun orta rabitə enerjisi təxminən 7 MeV-a bərabərdir.

Yüksək sürətli hissəciklərin yayılmasına görə atom nüvələrinin ölçüsü və forması təyin olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, nüvələrin əksəriyyəti sferik formadadır. Lakin nadir torpaq elementləri və dövrü sistemin sonunda yerləşən elementlərin nüvələri müəyyən qədər uzanmış formaya malikdirlər. Nüvənin qəti müəyyən olunmuş sərhəddi yoxdur. Nüvənin ölçüsü ($10^{-13}sm$) atomun özünün ölçüsündən ($10^{-8} sm$) çox kiçikdir.

Nüvənin ümumi mexaniki momenti onun spini adlanır. Protonların və neytronların sayı cüt olan nüvələrin spini sıfıra bərabərdir.

Nüvənin maqnit momenti proton və neytronların spin momentləri və həmçinin protonun nüvə daxilində hərəkətinin orbital momenti ilə əlaqədardır. Mexaniki momenti sıfırdan fərqlənən bütün nüvələr maqnit momentinə malikdirlər.

Atom nüvələri elektrik dipol momentinə malik olurlar. Bu proton və neytronların nüvədə bərabər paylanmasının nəticəsidir. Lakin bir çox nüvələrdə yükün spin oxuna və ekvatora toplanması müşahidə olunmuşdur. Belə nüvələrdə yükün paylanması asimmetrik olur.

Sıra nömrəsi və atom kütləsi cüt olan nüvələrin spini və maqnit momenti sıfıra bərabərdir.

Protonların bir-birini güclü itələməsinə baxmayaraq, nuklonlardan davamlı nüvələrin əmələ gəlməsi onlar arasında nüvə qüvvələrinin, nüvə rabitələrinin olması ilə izah olunur. Xideki Yukava nəzəriyyəsinə görə nüvə qüvvələrinin yaranmasında mezonlar iştirak edirlər. Belə ki, nuklonlar mezonları mübadilə etməklə növbə ilə protonlar neytronlara və əksinə neytronlar protonlara çevrilirlər:



Göründüyü kimi nüvə rabitələri mübadilə xarakterlidir. Nüvələrin davamlılığı protonların və neytronların sayından asılıdır. Nüvələrin davamlı olması üçün neytronların sayı təxminən protonların sayına bərabər olmalıdır. Dövri sistemin əvvəlində bu şərt ödənilir, lakin sıra nömrəsi artdıqca itələmə qüvvəsi cəzibmə qüvvəsinə nisbətən sürətlə artır. Buna görə də sıra nömrəsi artdıqca nüvələrin davamlı olması üçün neytronların nisbi sayı çox olmalıdır. Ağır atomların kütlə əddi onların sıra nömrəsindən iki dəfə çox olur. Dövri sistemin sonuna yaxın itələmə qüvvələri gücləndiyinə görə onlar müxtəlif hissəciklər buraxmaqla (və ya bölünməklə) davamlı hala keçirlər.

3.5. NÜVƏNİN QURULUŞU

Hazırda atom nüvəsinin tərkibi, xassələri, nüvə reaksiyaları və onların idarə olunmasının öyrənilməsi sahəsində böyük nailiyyətlərin olmasına baxmayaraq, nüvənin quruluşu haqqında vahid nəzəriyyə yaratmaq mümkün olmamışdır. Q.Qamov (1928), N.Bor və C.Uilerin (1936) təklif etdikləri damcı modelinə görə nüvənin bir çox xassələri (sıxlığı, rabitə enerjisi, bölünməsi və s.) maye damlasını xatırladır. Nüvənin daxilində orta sıxlıq nuklonların sayından deyil, nüvə qüvvələrindən asılıdır. Nüvə qüvvələri çox kiçik məsafədə təsir göstərilir. Nuklonların rabitə enerjisini mayələrin buxarlanma

istiliyi ilə müqayisə etmək olar. Damcı modelini nüvələrin bölünməsi təsdiq edir, lakin bu model nüvələrin dövriliyini və başqa xassələri izah edə bilmir.

Alman alimi Valter Elzasser 1934-cü ildə müəyyən etmişdir ki, nuklonların, protonların və ya neytronların sayı 2, 8, 20, 50, 82, 126 olan nüvələr xüsusi davamlılığa malikdirlər. Bu hadisənin səbəbini izah etmək mümkün olmadığına görə belə sayları "ecazkar" saylar adlandırmışlar. Məlum olmuşdur ki, nuklonlarının sayı "ikiqat ecazkar" olan nüvələr daha davamlı olurlar. Bunlara helium (2 neytron və 2 proton), oksigen (8 proton və 8 neytron), qurğuşun (82 proton və 126 neytron) və s. aiddir. Ehtimal olunurdu ki, ecazkar saylar bəzi nüvələrin nuklon təbəqələrinin dolmasına uyğun gələn hallardır.

1939-cu ildə Mariya Mayer və Yoxannes Yensen bir-birindən asılı olmayaraq nüvənin təbəqəli quruluşda olmasına dair nəzəriyyə vermişlər. Bu nəzəriyyəyə görə nuklonlar nüvədə müəyyən orbitlərdə hərəkət edirlər. Nuklonların ecazkar sayı ilə təbəqəli modelin əlaqələndirilməsi atom nüvələrinin dövrü sistemini qurmağa imkan vermişdir. Nuklonlar nüvənin səviyyə və yarımsəviyyələrində 4 kvant ədədi ilə xarakterizə olunurlar. n -kvant ədədi nüvə səviyyəsinin enerjisini, l -nuklonun orbital momentini müəyyən edir. Elektrondan fərqli olaraq nuklonların sayı $X=2 \cdot 2(2l+1)$ formulu ilə təyin olunur. Burada 2 vuruğu nüvədə nuklonların iki növ olduğunu göstərir. n , l , m_l və m_s kvant ədədlərinin fiziki mahiyyəti elektronun təsvirində olduğu kimidir. Lakin bu kvant ədədləri ilə nuklonların yerləşməsinin ifadə olunması bir qədər fərqlidir. Proton və neytronun tam hərəkət miqdarı momenti orbital və spin momentlərinin cəmi ilə təyin edilir: $j=l+m_s$. j -nuklonun üçüncü kvant ədədi adlanır, $j=l+1/2$ və $j=l-1/2$. j -un bu qiymətlərinə uyğun gələn səviyyələr enerjilərinə görə fərqlənirlər.

m_l - kvant ədədi j -kvant ədədinin hər hansı oxa proyeksiyasını xarakterizə edir, $m_l=2j+1$. Nüvə səviyyələrinin hər birində $2j+1$ nuklon olur. Nuklonların səviyyələrdə paylanması

Pauli prinsipinə tabedir. Nüvənin sahəsində nuklon səviyyələri yarım səviyyələrə şaxələnir. Yarım səviyyələrdə nuklonların rabitə enerjisi eyni deyil. l -in verilmiş qiymətində j -un qiyməti böyük olan yarım səviyyənin enerjisi çox olur. 2, 8, (14), 20, (28), 50, 82, 126 nuklonu olan nüvə səviyyələri tamamlanmışdır. Burada 14 və 28 subeczakar saylardır. Ecazkar sayla malik olan nüvələrin üç növü məlumdur:

- a) proton və neytronun sayına görə və ya ikiqat ecazkar;
- b) protonların sayına görə ecazkar;
- c) neytronların sayına görə ecazkar.

Məsələn, ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20p, 20n) birinci növə, ${}_{50}^{118}\text{Sn}$ (50p, 68n) ikinci növə, ${}_{56}^{138}\text{Ba}$ (56p, 82n) üçüncü növə aid olan ecazkar nüvələrdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 114, 126 protonu, 184 neytronu olan nüvələr radioaktiv olmalarına baxmayaraq, davamlıdır. Bu onların ecazkar olmaları ilə izah olunur.

Atom nüvələrinin təbəqəli modeli dövriliklə əlaqəli olan hadisələri izah edir. Nüvələrin dövrü dəyişən xassələrinə davamlılığı, təbiətdə yayılması, nüvə momenti, nuklonların rabitə enerjisi və s. aiddir.

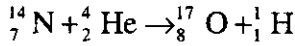
Atom nüvəsinin həyəcanlanmış halı damcı modelinə, normal halı isə təbəqəli modelə uyğun gəlir.

3. 6. NÜVƏ REAKSİYALARI

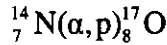
Atom nüvələrinin elementar hissəciklərlə və başqa yüngül atomların nüvələri ilə qarşılıqlı təsiri nüvə reaksiyaları adlanır. Nüvə reaksiyaları kimyəvi elementlərin nüvələrinin yüksək sürətlə hərəkət edən hissəciklərlə (neytronlar, protonlar, α -hissəciklər və s.) «bombardman» edilməsi ilə həyata keçirilir. Belə reaksiyaların məhsulları əsasən ağır nüvələrdən və nüvəni böyük sürətlə tərk edən yüngül hissəciklərdən ibarət olur.

Süni nüvə reaksiyasını ilk dəfə 1919-cu ildə E.Rezerford azot atomunun α - hissəcikləri ilə qarşılıqlı təsirinə öyrənərkən müşahidə etmişdir. Məlum olmuşdur ki, azot

atomu α - hissəciklərin təsirindən proton ayırmaqla oksigenə çevrilir:



Nüvə reaksiyalarının qısaldılmış yazılışından da istifadə olunur. Bunun üçün götürülmüş atom nüvəsinin kimyəvi işarəsinin sağında mötərizədə vergül qoymaqla əvvəlcə nüvə reaksiyası törədən hissəciyin, sonra reaksiya nəticəsində ayrılan hissəciyin işarəsi yazılır, mötərizənin sağında isə əmələ gələn atom nüvəsi göstərilir:



Rezerfordun kəşf etdiyi ilk nüvə reaksiyası atom nüvələrinin süni çevrilməsinin mümkün olduğunu aşkara çıxarmışdır. Hazırda 1500-dən çox nuklidlərin alınması ilə nəticələnən minlərlə nüvə reaksiyaları məlumdur.

Nüvə reaksiyalarının laboratoriya şəraitində ətraflı öyrənilməsi sürətləndirici qurğuların və atom reaktorlarının kəşfindən sonra mümkün olmuşdur. Bu qurğuların köməyi ilə nüvə reaksiyalarına mane olan amillər aradan qaldırılmışdır. Belə ki, nüvənin ölçüsünün çox kiçik olmasına (10^{-13}sm) baxmayaraq belə qurğular bombardman edən hissəcikləri atom nüvələrinə istiqamətləndirməyə imkan verir. Müsbət yüklü hissəciklərin (He^{2+} , H^+ , D^+ və s.) nüvəyə daxil olması yalnız bu qurğuların köməyi ilə yüksək həddə qədər sürətləndirildikdən sonra mümkündür.

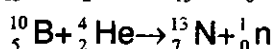
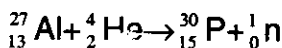
Nüvə reaksiyaları bombardman edən hissəciyin növünə görə qruplara bölünür:

1. Protonların törətdiyi reaksiyalar: (p, n) , (p, α) , (p, γ) .
2. Deytonların törətdiyi reaksiyalar: (d, p) , (d, n) .
3. α - hissəciklərin törətdiyi reaksiyalar: (α, p) , (α, n) .
4. Neytronların törətdiyi reaksiyalar: (n, p) , (n, α) , (n, γ) .
5. Fotonüvə reaksiyaları: (γ, n) , (γ, p) , $(\gamma, 2n)$, (γ, pn) , $(\gamma, 2p)$, $(\gamma, \alpha n)$. Burada birinci işarə bombardman edən hissəciyi, ikincisi ayrılan hissəciyi göstərir.

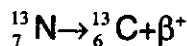
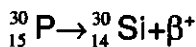
Bunlardan ən əhəmiyyətli neytronların törətdiyi reaksiyalardır. Neytronlar nüvəyə maneəsiz daxil olurlar. Onların enerjisi 0,01 – 1 eV olduqda belə nüvə çevrilməsi törəyir. Helium müstəsna olmaqla bütün elementlər neytronlarla qarşılıqlı təsirdə olurlar. (n, γ) reaksiyası ilə elementlərin radioaktiv izotopları alınır.

√ 3.6.1. SÜNİ RADİOAKTİVLİK

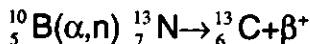
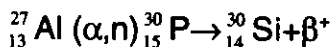
Süni üsullarla alınan nüvələrin öz-özünə parçalanması hadisəsinə süni radioaktivlik deyilir. Süni radioaktivliyi 1933-cü ildə Fransa alimləri İren Jolio-Küri və Frederik Jolio-Küri kəşf etmişlər. Onlar alüminium və borun nüvələrini α-hissəcikləri ilə bombardman etməklə fosfor və azotun radioaktiv izotoplarını almışlar:



Fosfor və azotun radioaktiv izotopları pazitron ayırmaqla parçalanırlar:



və ya

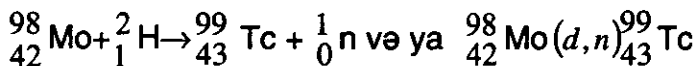


İzotopların xassələri onların alınma üsulundan asılı olmadığına görə təbii və süni radioaktivlik arasında kəskin fərq yoxdur. Radioaktivliyin ümumi qanunauyğunluqları istər təbii və istərsə də süni radioaktiv elementlər üçün xarakterikdir. Bununla belə bezi fərqlər mövcuddur. Məsələn, süni radioaktiv izotopların bəziləri parçalandıqda pazitron buraxırlar, lakin təbii radioaktiv elementlərdə belə hallar müşahidə

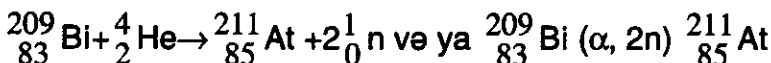
olunmur. Sıra nömrəsi böyük olan elementlərin bəzilərinin süni radioaktiv izotoplarının davamsızlığı proton artıqlığı ilə əlaqədar olduqda davamlı hala keçmək üçün atomun K – təbəqəsindən nüvənin elektron tutması müşahidə olunur. K-təbəqəsində əmələ gələn boş yer xarici təbəqənin elektronu ilə dolur. Bu proses rentgen şüalanması ilə müşayiət olunduğuna görə belə izotoplardan təbəbətə istifadə edilir.

3.6.2. ELEMENTLƏRİN SÜNİ SİNTEZİ ✓

Nüvə reaksiyaları və süni radioaktivlik kəşf edildikdən sonra dövrü qanuna istinad olunmaqla təbiətdə tapılmayan texnesium ($z=43$), prometium ($z=61$), astat ($z=85$), fransium ($z=87$), həmçinin hazırda urandan sonra yerləşən 17 elementi və onların çoxlu sayda izotoplarını almaq mümkün olmuşdur. 1937-ci ildə italyan alimləri K.Perye və E.Seqre molibdeni deytronla şüalandırmaqla texnesiumu almışlar. Texnesium sintez üsulu ilə alınan birinci elementdir:



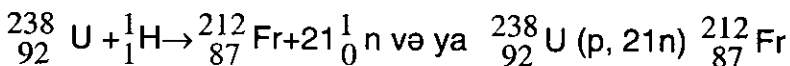
1940-cı ildə D.Korson, K.Makenzi və E.Seqre bismutu α -hissəcikləri ilə şüalandırmaqla astatı aldılar:



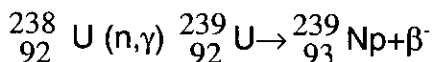
D.Marinski, L.Qlendenin və Ç.Koriell 1945-ci ildə uranın parçalanma məhsullarında prometiumu kəşf etdilər. Prometiumu sonralar neodiumun deytronlarla şüalanmasından almışlar:



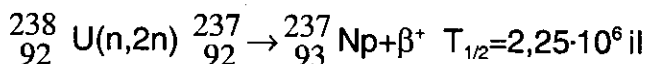
M.Perey 1939-cu ildə uranın parçalanma məhsullarında fransiumu kəşf etmişdir:



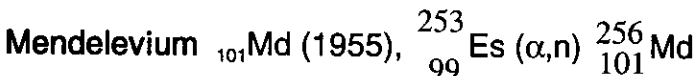
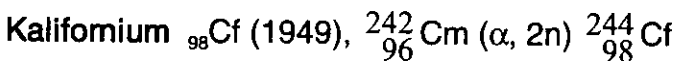
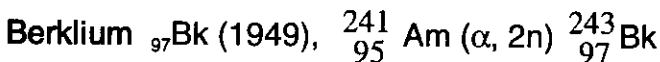
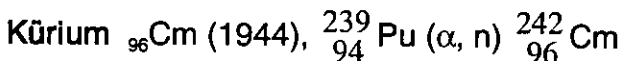
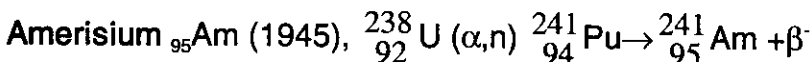
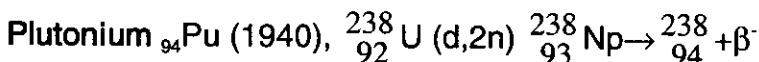
Amerika alimləri E.Makmillan və F.Abelson uranın ${}_{92}^{238}\text{U}$ izotopunu neytronlarla şüalandırdıqda alınan radioaktiv məhsulda urandan sonra birinci element olan neptuniumun ${}_{93}^{239}\text{Np}$ izotopunu aşkar etmişlər:



Neptuniumun yarımparçalanma dövrü böyük olan izotopunu 1942-ci ildə Amerika alimləri Q.Siborq və A.Val almışlar:



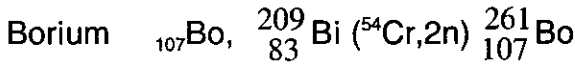
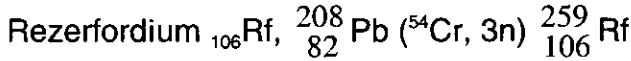
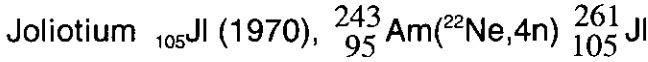
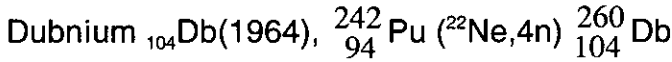
Glenn Siborq və onun əməkdaşları sıra nömrəsi 94-98 və 101 olan uranxası elementləri sintez etmişlər:



Amerika alimi Qierso əməkdaşları ilə birlikdə eynşteynium (Es, 1953), fermium (Fm, 1952), lourensium (Lr, 1961) elementlərini almışlar.

Rus alimi Q.N.Flerov və onun rəhbərlik etdiyi alimlər qrupunun yeni elementlərin sintezində böyük xidmətləri olmuş-

dur. Onlar sıra nömrəsi 104-107 olan elementlərin izotoplarını sintez etmişlər:



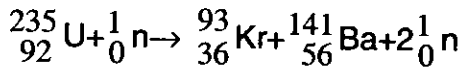
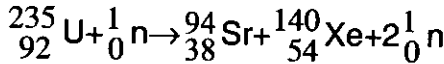
3.6.3. NÜVƏLƏRİN BÖLÜNMƏSİ

Alman kimyaçıları Otto Qan və Frits Ştrassman 1939-cu ildə müəyyən etmişlər ki, uran nüvəsini neytronlarla şüalandırdıqda sadə nüvə reaksiyalarında olduğu kimi yeni izotoplar deyil, kütlələri uranın kütləsindən təxminən iki dəfə kiçik olan iki nüvə əmələ gəlir. Onlar bu qeyri adi hadisəni uran nüvəsinin iki nüvəyə bölünməsi ilə izah etmişlər. Az sonra Enriko Fermi, Liza Meytner, Frederik Jolio-Küri və bir çox başqa alimlər nüvə reaksiyalarının bu yeni tipinin öyrənilməsinə böyük maraq göstərmişlər. Onların apardıqları tədqiqatlar nəticəsində nüvələrin bölünməsinin qanunauyğunluqları müəyyən olunmuşdur.

Nüvənin bölünməsində böyük miqdarda enerji əmələ gəlir. Hesablamalar göstərmişdir ki, bölünmə prosesində 2-3 neytron ayrılmalıdır. Enriko Fermi bu məlumatlara əsaslanaraq belə nəticəyə gəlmişdir ki, nüvənin öz-özünə bölünməsinin zəncirvari reaksiyasını həyata keçirmək mümkündür. O, bu ideyanı 1942-ci il dekabrın 2-də Çikaqo universitetinin nüvə tədqiqatları laboratoriyasında özünün qurduğu birinci atom reaktorunda uranın bölünməsinin zəncirvari reaksiyasını müşahidə etməklə reallaşdırmışdır. İnsanın atom enerjisinə sahib olması böyük dağıdıcı qüvvəyə malik olan silahların yaradılması ilə nəticələnsə də beşəriyyətin enerji probleminin həllinə yol açmışdır.

Atom nüvəsinin bölünməsi damcı modeli əsasında izah olunur. Nüvənin udduğu neytron onunla birləşdikdə ayrılan enerji nüvəni rəqsi hərəkətə gətirir. Nəticədə nüvə su damlası kimi genişlənərək uzanır. Sonra isə ortadan yığılaraq 8 formasını alır və iki qəlpəyə bölünür. Ağır atomların nüvələri enerji xaric etməklə iki hissəyə bölünürlər. Lakin atom nüvələri iki bərabər hissəyə bölünmürlər. Bölünmə nüvənin müxtəlif sahəsində ola bilər. Nüvənin bölünmə məhsulları içində kütləsi götürülmüş atomun kütləsinin təxminən yarısına bərabər olan nüvələr olur.

Uran-235 izotopunun bölünmə məhsulu kütləsi 90-100 və 135-145 olan nüvələr qarışığından ibarət olur. Alınan məhsulun belə tərkibi bölünmə reaksiyasının müxtəlifliyini göstərir. Ən çox ehtimal olunan reaksiyalardan ikisi aşağıda verilir:



Bu reaksiyalarda alınan nüvələrin tərkibində neytronların sayı protonların sayından çox olduğu üçün onlar davamsızdırlar və buna görə də güclü radioaktivliyə malikdirlər. Bunlar davamlı nüvələr alınana qədər bir-birinin ardınca çoxlu sayda β -parçalanmalara məruz qalırlar. ${}_{92}^{235}\text{U}$ nüvəsinin bölünməsindən ayrılan 2-3 neytron uran-235 izotopunun digər nüvələrini həyəcanlandırır və bölünmə törədir. Bu reaksiyada ayrılan neytronlar yenidən uran nüvələrinə təsir edir və proses zəncirvari kimyəvi reaksiyalarda olduğu kimi sürətli axınla davam edir.

Nüvə reaksiyalarının davam etməsi üçün ayrılan neytronların bölünməyən uran nüvələri ilə toqquşmasına şərait yaradılmalıdır. Bunun üçün bölünən materialın ölçüsü böyük götürülməli və neytronların reaksiya mühitindən kənara çıxmalarının qarşısını alan materialla (məsələn, qrafitlə) əha-

tə olunmalıdır. Parçalanma məhsullarının yüksək radioaktivliyi və neytronların sayının çoxluğu böyük təhlükə yaradır. Buna görə də şüalanmadan qorunmaq üçün atom reaktoru qalın beton örtüklə əhatə olunur.

Bir kiloqram uran bölündükdə $2 \cdot 10^{10}$ kkal və ya $2,2 \cdot 10^7$ kVt istilik ayrılır ki, bu da 3000 t daş kömürün yandırılmasından alınan istiliyə ekvivalentdir.

Atom reaktorlarına oxşar qurğularda bölünmə sürətini müəyyən həddə çatdırdıqda partlayışla nəticələnir. Atom bombasının istehsalı bu mexanizmə əsaslanır. Atom bombası iki parça uran-235 və ya plutonium-239 izotopundan ibarət olur. Zəncirvari nüvə reaksiyasının başlaması üçün bir neytronun olması kifayətdir. 30 kq uran-235 izotopundan ibarət olan atom bombasının partladılmasında əmələ gələn enerji 600000 t trinitrotoluolun enerjisinə bərabərdir. Belə bombanın yaratdığı istilik enerjisi 10^7 dərəcəyə qədər yüksəlir.

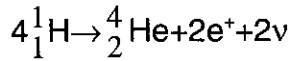
3.6.4. İSTİLİK - NÜVƏ REAKSİYALARI

Nüvə çevrilmələrinin ekzotermik effekti yalnız nüvələrin bölünməsində deyil, həmçinin nüvələrin sintezində də müşahidə olunur. Nüvə sintezini yalnız yüksək temperaturda həyata keçirmək mümkündür. Hesablamalar göstərmişdir ki, yüngül nüvələrdən ağır nüvələrin sintezi prosesində onların müsbət yüklərin kulon itələmə qüvvələrini dəf etmələri üçün hərəkət sürəti tələb olunan həddə çatmalıdır. Belə sürəti yalnız 10-100 mln. dərəcə və daha yüksək temperaturlarda almaq mümkündür.

Nüvələrin yükü artdıqca kulon itələmə qüvvələrinin böyüməsi onların qarışmasını azaldır. Buna görə də daha ağır elementləri sintez etmək üçün toqquşan nüvələrin enerjisi böyük olmalıdır. Çox yüksək temperaturda atomlar elektron örtüklərini tamamilə itirməklə ionlaşırlar. Maddənin belə halına plazma deyilir. Yüksək temperaturda plazmada gedən reaksiyalar istilik – nüvə reaksiyaları adlanır.

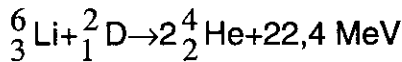
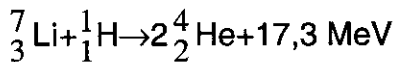
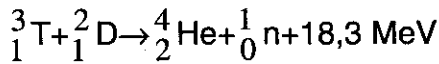
Nüvə sintezində reaksiya qarışığını tələb olunan temperatura qədər qızdırmaq üçün əsasən güclü elektrik cərəyanından istifadə olunur.

Sıra nömrəsi kiçik olan elementlərin nüvələrinin sintezində böyük miqdarda enerji ayrılır. Hidrogenin heliuma çevrilməsi reaksiyasında 28,2 MeV enerji alınır:



Bir qram hidrogenin heliuma çevrilməsində alınan enerji bir qram uranın bölünməsində alınan enerjiden 8 dəfə çoxdur.

Təbii şəraitdə heliumun sintezi çoxmərhələli prosesdir. Dörd hissəciyin eyni zamanda toqquşması ehtimalı az olduğuna görə yuxarıda göstərilən reaksiya üzrə dörd protonun birmərhələli prosesdə heliuma çevrilməsi mümkün deyil. Buna görə də süni şəraitdə helium nüvələrinin sintezini bir mərhələdə həyata keçirməyə imkan verən nüvələrdən istifadə olunur :



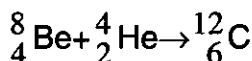
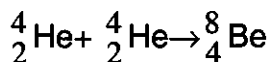
İstilik – nüvə reaksiyalarından partlayışlar almaq məqsədi ilə istifadə olunur. Hidrogen və ya istilik – nüvə bombası hidrogenin heliuma çevrilməsinə əsaslanır. Bəzi bombalarda nüvə yanacağı kimi tritium və ya LiD tətbiq edilir. Başlanğıc üçün tələb olunan yüksək enerji tədarükçü rolunu oynayan uran və ya plutonium istifadə olunur. Hidrogen bombasının partlayışının gücü olan birinci U-235 bombasının partlayış gücündən böyükdür.

3.7. KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN MƏNŞƏYİ

Ulduzların təkamülünün bütün mərhələləri müxtəlif növ nüvə reaksiyaları ilə xarakterizə olunur. Ulduzlar əsasən hidrogen plazmasından təşkil olunmuşlar. Ulduzlarda temperatur 10^8 dərəcədən yüksək olduqda istilik – nüvə reaksiyaları başlamışdır. Günəşdə və digər yanar ulduzlarda bu reaksiyalar proton-proton tsikli üzrə gedir:

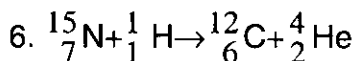
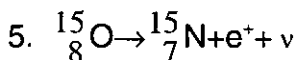
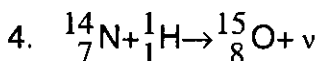
1. ${}_1^1\text{H} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_1^2\text{D} + e^+ + \nu$
2. ${}_1^2\text{D} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_2^3\text{He} + \nu$
3. ${}_2^3\text{He} + {}_2^3\text{He} \rightarrow {}_2^4\text{He} + 2{}_1^1\text{H}$

Laboratoriya şəraitində bu reaksiyaların gedişinə dair aparılan hesablamalar göstərmişdir ki, protonların bir-biri ilə reaksiyası 14 milyard ildə bir dəfə ola bilər. Buna görə də günəşdə və ulduzlarda partlayış olmur. İkinci mərhələ bir neçə saniyə müddətində sona çatır. Üçüncü mərhələ üçün bir neçə milyon il tələb olunur. Əmələ gələn helium nüvələri bir-biri ilə qarışaraq berillium və karbonu əmələ gətirirlər:



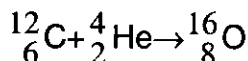
Sonrakı mərhələdə reaksiyaların karbon-azot tsikli ilə getməsinə şərait yaranır və nəticədə ulduzun mərkəzində hidrogen azalır, helium artır:

1. ${}_6^{12}\text{C} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_7^{13}\text{N} + \nu$
2. ${}_6^{13}\text{C} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_6^{13}\text{C} + e^+ + \nu$
3. ${}_6^{13}\text{C} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_7^{14}\text{N} + \nu$

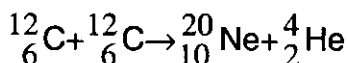
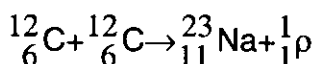
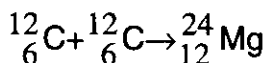


Buradan görüldüyü kimi, karbon atomu yenidən sərbəstləşir. Hesablamalar göstərmişdir ki, bu reaksiyaların tsiklin başlanmasından sonuna qədər ardıcıl davam etməsi üçün 35 mln.il tələb olunur. Sərbəstləşmiş karbon atomları yalnız 13 mln. ildən sonra hidrogenin nüvəsi ilə reaksiyaya daxil ola bilər.

Karbonun qatılığı böyük olduqda heliumla qarşılıqlı təsirdə olur:



Bu reaksiyaların nəticəsində ulduzlarda sıxlıq artır və buna görə də temperatur yüksəlir ($6 \cdot 10^8$). Belə şəraitdə karbon-karbon tsikli başlayır və nisbətən ağır atomların nüvələri sintez olunur:



Ulduzlarda sıxlığın artması və temperaturun 10^9 dərəcəyə qədər yüksəlməsi yüngül atomların α -hissəcik ayırmaqla parçalanmasına səbəb olur. Digər tərəfdən yüksək temperaturda helium ionları He^{2+} özlərini α -hissəciklər kimi aparırlar. α -hissəciklərin iştirakı ilə bir-birinin ardınca çoxlu sayda nüvə reaksiyaları gedir və ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$, ${}^{39}_{18}\text{Ar}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$,

$^{48}_{22}\text{Ti}$ izotopları əmələ gəlir. Bu proses ulduzların təkamülündə α -mərhələsi adlanır. α -hissəciklərin neonla qarşılıqlı təsirində neytronların əmələ gəlməsi $^{21}_{10}\text{Ne}(\alpha, n) ^{24}_{12}\text{Mg}$ sıra nömrəsi və atom kütləsi böyük olan elementlərin alınması ilə nəticələnən (n, γ) reaksiyaların getməsinə şərait yaradır.

Ulduzlarda temperatur $3 \cdot 10^9$ dərəcə olduqda atom nüvələri ilə elementar hissəciklər arasında statistik tarazlıq yaranır. Bu mərhələdə dövrü sistemdə dəmirə yaxın yerləşən elementlərin (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) izotopları əmələ gəlir. Ulduzların təkamülündə bu mərhələ çox qısa olur və partlayışla sona çatır. Partlayış nəticəsində ulduzu əmələ gətirən maddənin müəyyən hissəsi atomlar halında fəzaya səpələnir. Partlayışdan sonra ulduzlarda neytronların təsiri ilə gedən nüvə reaksiyaları başlanır və nəticədə atom kütləsi 60-dan böyük olan nüvələr və həmçinin hazırda Yerdə mövcud olan təbii radioaktiv izotoplar əmələ gəlir.

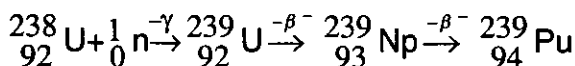
Ulduzlarda temperatur 10^{10} dərəcəyə yüksəldikdə nüvə reaksiyaları sürətli neytronların udulması ilə gedir. Bu reaksiyaların törətdiyi güclü partlayışlar nəticəsində fəzaya səpələnmiş maddələrdən ulduzların ikinci nəslə əmələ gəlir. Partlayışlar və neytronların güclü axını nəticəsində bəzi ulduzlarda atom kütləsi 250-dən böyük olan atomlar (fermium və kalifornium) sintez olunur.

Güclü partlayışlardan sonra ulduzlar soyuyur, istilik – nüvə reaksiyaları dayanır. Kosmik şüaların təsirindən ulduzlararası fəzada ağır elementlərin atomları hidrogen, helium və başqa yüngül elementlərin nüvələrinə çevrilirlər. Orada eyni zamanda radioaktiv parçalanmanın müxtəlif reaksiyaları davam edir. Nüvələrin parçalanması Kainatda maddələrin təkamülünün qanunauyğun prosesidir. Maddələr daima hərəkətdədir, parçalanır və bərpa olunurlar. Sonsuz Kainatda müəyyən şəraitdə ulduzların yeni nəslə əmələ gəlir. Onların da tərkibi yuxarıda göstərilən nüvə reaksiyaları ilə müəyyən olunur. Bu təsəvvürlərə görə Günəş ulduzların üçüncü nəslidir. Günəşin buraxdığı enerji karbon-azot tsiklinə uyğundur.

Kainatın ən uzaq məsafələrində müxtəlif növ nüvə reaksiyalarında əmələ gəlmiş, sürətlə hərəkət edən protonlar, helium nüvələri və az miqdarda nisbətən ağır atomlardan ibarət olan birinci kosmik şüalar Yer atmosferinə daxil olduqda müxtəlif atomlarla toqquşaraq ikinci kosmik şüaları əmələ gətirirlər. İkinci kosmik şüalar yüksək enerjili elektronlar, protonlar, mezonlar, neytronlar, pozitronlar, α -hissəciklər və fotonlardan ibarət olub böyük nüfuzetmə qabiliyyətinə malikdirlər. Yer atmosferində müxtəlif növ nüvə reaksiyaları nəticəsində elementlərin izotopları əmələ gəlir.

Kimyəvi elementlərin nüvə reaksiyalarında əmələ gələn nüvələrinin elektron örtüyü yalnız aşağı temperaturda formalaşır. Təbii sistemlərdə elementlərin reaksiyaları və birləşmələr əmələ gətirmək xassələri elektron örtüyünün quruluşu ilə müəyyən olunur.

Yer qabığında temperatur yüksək olmadığı üçün nüvə reaksiyalarının Günəşdə və digər ulduzlarda olduğu kimi geniş miqyasda getməsi mümkün deyil. Yerdə radioaktiv elementlərin parçalanması prosesində ayrılan α -hissəciklər müxtəlif atomların nüvələri ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda neytronlar əmələ gəlir (α, n). Neytronlar (n, γ) reaksiyalarını törədirlər. Məsələn, uranın spontan parçalanmasında ayrılan neytronlar ${}_{92}^{238}\text{U}$ izotopunun nüvəsi ilə toqquşduqda neptunium və plutonium alınır:



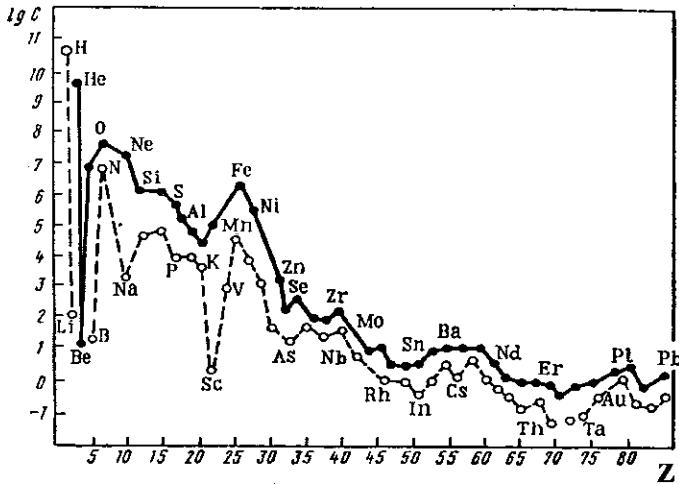
Radioaktiv dağ süxurlarının izotop tərkibinin öyrənilməsi nüvə reaksiyalarının getdiyini təsdiq edir.

3.8. KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN YER QABIĞINDA VƏ KOSMOSDA YAYILMASI

Kimyəvi elementlərin yayılmasına dair məlumatlar ulduzların spektral analizinə və Yer, Ay və Marsdan götürülmüş

süxur nümunələrinin, meteoritlərin kimyəvi analizinin nəticələrinə əsaslanır. Günəşin və digər ulduzların maddəsini kimyəvi üsullarla birbaşa analiz etmək mümkün olmasa da onların xarici təbəqələrinin kimyəvi tərkibi spektral analiz köməyi ilə öyrənilmişdir. 1868-ci ildə Fransa astronomu O.Jansen Günəşin spektrini öyrənərkən Yerdə məlum olmayan helium («helios» yunanca «Günəş» deməkdir) elementini kəşf etmişdir. Yerdə helium 1895-ci ildə tapılmışdır (V.Ramzay, V.Kruks).

Ulduzların spektrinin öyrənilməsi kimyəvi elementlərin kosmosda yayılmasını müəyyən etməyə imkan vermişdir. Məlum olmuşdur ki, kosmos əsasən hidrogen (75%) və helium (24%) elementlərindən ibarətdir. Başqa elementlər birlikdə 1% təşkil edir. Bunlardan sıra nömrəsi 27-dən böyük olmayan karbon, azot, oksigen, neon, natrium, alüminium, silisium, dəmir və s. elementlər geniş yayılmışlar (şəkil 20).



Şəkil 20. Günəş sistemində elementlərin yayılması

- — sıra nömrəsi cüt olan elementlər;
- — sıra nömrəsi tək olan elementlər.

Amerika alimi Frank Klark 1889-cu ildən başlayaraq Yer qabığının kimyəvi tərkibini öyrənmək üçün tədqiqatlar aparmışdır. Klark yerin bu üst hissəsinin dərinliyini şərti olaraq 10 mil (16 km) müəyyən etmişdir. O, beş mindən çox kimyəvi analizlərin nəticələrini ümumiləşdirərək Yer qabığında 8 elementin (oksigen, silisium, alüminium, dəmir, kalsium, natrium, kalium, maqnezium) üstünlüyə malik olduğunu müəyyən etmişdir. F.Klarkın aldığı nəticələr başqa tədqiqatçılar tərəfindən dəfələrlə təsdiq edilmişdir.

Elementlərin yayılmasının öyrənilməsində norveç alimləri İ.Foqt, V.M.Holdşmidt, rus alimləri V.İ.Vernadski, A.E.Fersman, A.P.Vinoqradov və başqalarının böyük xidmətləri olmuşdur. Müxtəlif ölkələrin alimləri yeni bilik sahələrini əhatə edən geokimya və kosmokimya elmlərini yaratmış, elementlərin yayılmasının qanunauyğunluqlarını müəyyən etmişlər.

A.E.Fersman Yerdə və digər təbii cisimlərdə elementin miqdarının orta qiymətini F.Klarkın şərəfinə «klark» adlandırmağı təklif etmişdir. Klark elementin müəyyən kosmokimyəvi (və ya geokimyəvi) sistemlərdə atom və ya çəki faizləri ilə ifadə olunan miqdarıdır. Çəki klarkına görə oksigen (49,4%), silisium (25,8%), alüminium (7,5%), dəmir(4,7%), kalsium (3,4%), natrium (2,6%), kalium (2,4%), maqnezium (1,9%), hidrogen (0,9%) və titan (0,6%) Yer qabığının kütləsinin 99,2 faizini təşkil edirlər. Qalan elementlər birlikdə 0,8%-dir.

Müasir təsəvvürlərə görə elementlərin təbiətdə yayılması atom nüvələrinin quruluşundan asılıdır. Lakin kiçik təbii cisimlərdə kənarçıxmalar ola bilər. 1914-cü ildə italyan alimi C.Oddo müəyyən etmişdir ki, Yer qabığında sıra nömrəsi və atom kütləsi cüt olan elementlər üstünlüyə malikdirlər. Bu hadisəni sonralar Amerika alimi U.Qarkins daha geniş öyrənmişdir. Qarkins belə nəticəyə gəlmişdir ki, elementlərin yayılması dövrü sistemdə birinci elementdən sonuncuya qədər sıra nömrəsinin təxminən z^7 dərəcəsinə tərs mütənəsb azalır. Lakin yayılma əyrisi (şəkil 20) dövrü xarakter daşıyır. Bu xüsusiyyət kütlələrinə görə nüvələrin tipi, sıra nömrəsinin cüt

və ya tək olması ilə əlaqədardır. Yer qabığında sıra nömrəsi cüt olan elementlərin miqdarı çox olur.

20-ci şəkildə elementlərin Günəş sistemində yayılması ilə onların sıra nömrəsi arasında asılılıq qrafiki verilir. Koordinat sisteminin şaquli oxunda atomların sayının loqarifması, üfüqi oxunda sıra nömrəsi göstərilir. Elementlərin yayılmasının qrafik təsviri aşağıdakı qanunauyğunluqları müəyyən etməyə imkan verir:

1. Sıra nömrəsi artdıqca elementlərin yayılması qeyri-bərabər ölçüdə azalır.
2. Kütlə ədədi dördə qalıqsız bölünən izotopları olan elementlər geniş yayılmışlar. Bunlara He, O, Ne, Si, S, Ar, Fe, Ni və başqaları aiddir.
3. Sıra nömrəsi cüt olan elementlər onlara qonşu olan sıra nömrəsi tək olan elementlərə nisbətən geniş yayılmışlar. Bu qanunauyğunluq geokimya və kosmokimyada onu müəyyən edən alimlərin şərəfinə Oddo-Qarkins qaydası adlanır.
4. Sıra nömrəsi 22-dən (titan) 28-ə (nikel) qədər olan elementlərin geniş yayılması nüvənin rabitə enerjisinin böyük olması ilə izah olunur. Dəmirə yaxın yerləşən bu elementlərin (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni) nüvələrinin rabitə enerjisi bir nuklon üçün 8,7 mln. elektronvolt dan böyükdür.
5. Nuklonlarının enerji səviyyələri tamamlanan və ecazkar sayı malik olan nüvələr davamlı olmaları ilə fərqlənirlər. Belə nüvələri olan izotoplar geniş yayılmışlar. ${}^4_2\text{He}$ (2p, 2n), ${}^{16}_8\text{O}$ (8p, 8n), ${}^{28}_{14}\text{Si}$ (14p, 14n), ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p, 20n), ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ (82p, 126n) ikiqat ecazkar sayılı nüvələrdir.

Elementlərin yayılmasında nüvənin quruluşu mühüm rol oynasa da, kimyəvi reaksiyaların getməsi mümkün olan şəraitdə atomların vəziyyəti onların elektron quruluşundan asılı olur. Yerdə oksigenin miqdarının başqa planetlərlə müqayisədə yüksək olması onun nüvəsinin quruluşu ilə deyil, silisium, alüminium və s. elementlərlə davamlı rabitə əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır. Yerdə təsirsiz qazların miqdarının

az olması onların tamamlanmış elektron örtüyünə malik olmaları ilə izah olunur. Bu elementlər kimyəvi birləşmələr əmələ gətirə bilmədiklərinə görə Yer atmosferindən kosmosa yayılırlar.

Norveç alimi Viktor Holdşmidt 1924-cü ildə kimyəvi elementləri dörd geokimyəvi qrupa bölmüşdür: atmofil, litofil, xalkofil və siderofil.

Atmofil elementlər Yerin və başqa planetlərin atmosferində toplanmışlar. Həmin şəraitdə onların atom və molekulları davamlıdır. Atmofil elementlərə hidrogen, azot, təsirsiz qazlar aiddir.

Litofil və ya oksifil elementlər planetlərin bərk təbəqəsini əmələ gətirirlər. Onlar geniş yayılmış elementlərdir. Yer qabığında müxtəlif minerallar (oksidlər, silikatlar və s.) əmələ gətirirlər. Bunlara sıra nömrəsi 60-a qədər olan elementlər aiddir. Meteoritlərin tərkibi əsasən bu elementlərdən təşkil olunmuşdur.

Xalkofil elementlər Yer qabığında, əsasən, xalkogenid minerallarını (sulfidlər, selenidlər, telluridlər) əmələ gətirirlər. Meteoritlərdə isə sulfidləri halında olurlar. Bunlara mis, gümüş, qurğuşun, arsen və başqaları aiddir.

Siderofil elementlər (dəmir, kobalt, nikel, osmium, platin və s.) dəmirin ərintilərində həll olurlar. Onlar meteoritlərin metal fazasını təşkil edirlər. Siderofil elementlər planetlərin təkamülünün yüksək temperatur mərhələsində aşağıya doğru axaraq metal təbəqəsini (nüvəni) əmələ gətirirlər.

Kosmosda və Yerdə elementlərin yayılmasının müqayisəsi göstərir ki, onları təşkil edən maddələr vahid mənşəlidir. Ayırı-ayrı cisimlərin tərkiblərində müəyyən fərqlərin olması elementlərin uçuculuğu, kimyəvi aktivliyi, təsirsizliyi, bərk maddələr (oksidlər, silikatlar, sulfidlər, metal fazası) əmələ gətirmək kimi xassələri ilə əlaqədardır.

IV FƏSİL

KİMYƏVİ RABİTƏ

✓ 4.1. KİMYƏVİ RABİTƏ HAQQINDA KLASSİK NƏZƏRİYYƏLƏR

Atom haqqında təsəvvürlərin yarandığı ilk dövrlərdən başlayaraq onların bir-biri ilə necə birləşməsi qədim dövrün filosoflarını daima düşündürmüşdür. Lakin o dövrdə atomlar-arası rabitələr müxtəlif fəlsəfi baxışlara görə izah olunurdu. Bir çox hallarda isə atomların bir-biri ilə birləşməsinin izahı antropomorfizmə (ibtidai insanlarda insan xarakterlərini təbiət hadisələrinə aid etmək) əsaslanırdı. Belə ki, «sevənlər» və «sevməyənlər» anlayışları atomlara da aid edilirdi.

Kimyanın bir elm kimi formalaşmağa başladığı XVIII əsrdə kimyaçıların diqqəti yalnız maddələrin tərkibi və xassələrinin öyrənilməsinə deyil, həmçinin onları təşkil edən atomlar arasında qarşılıqlı əlaqələrin müəyyən olunmasına yönəlmişdir. İngilis alimi İsaak Nyuton 1704-cü ildə maddələrin əmələ gəlməsini onları təşkil edən hissəciklər arasında ümumdünya cazibə qüvvələrinə oxşar qüvvələrin olması ilə izah edirdi. Nyuton belə hesab edirdi ki, maddənin kiçik hissəcikləri arasında cəzibmə qüvvələrindən başqa itələmə qüvvələri də mövcud olduğuna görə onlar cazibə qanununa nisbətən daha mürəkkəb qanunlara tabedirlər.

XVIII əsrdə atomların əsas xassəsi kimi yalnız onların kütlələri haqqında məlumatın olmasına əsaslanaraq kimyaçılar kimyəvi qüvvələrin kütlələr arasında qarşılıqlı təsirlər nəticəsində yarandığını iddia edirdilər. Fransa alimi Lui Bertolle Nyutonun nəzəri ideyalarından faydalanaraq 1800-cü ildə kimyəvi rabitənin qravitasiya nəzəriyyəsini təklif etmişdir. Bertolloyə görə müxtəlif maddələrin atom və molekulyar təbiətinə görə qravitasiya qüvvələrinə yaxın olan qüvvələrin təsiri ilə birləşərək kimyəvi maddələri əmələ gətirirlər. Bertolle hissəciklərin birləşməsinə cazibənin xüsusi növü kimi ba-

etmişdir ki, bu növ cazibənin qiyməti hissəciklərin kütləsindən və təcrübənin aparıldığı şəraitdən asılıdır. Kimyəvi qüvvələr qravitasiya qüvvələrindən fərqli olaraq maddələrin tərkibindən, aqreqat halından və temperaturdan asılıdır. Hidrogen molekulunun əmələ gəlməsində təsir edən kimyəvi qüvvələr qravitasiya qüvvələrindən 10^{35} dəfə böyükdür. Bertolle belə təsəvvür edirdi ki, ağır elementlər yüngül elementlərə nisbətən davamlı birləşmələr əmələ gətirməlidir. Lakin təcrübə faktları yüngül elementlərin daha davamlı birləşmələr əmələ gətirdiyini təsdiq etmişdir. Beləliklə də, qravitasiya nəzəriyyəsinin hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir qüvvələrinin təbiətini izah etmək imkanına malik olmadığı məlum olmuşdur. Bununla belə hissəciklərin kütləsi və onlar arasında məsafədən asılı olan cəzibmə və itələmə qüvvələrinə əsaslanaraq müxtəlif kimyəvi hadisələri izah etmək təşəbbüsləri XIX əsrin sonuna qədər davam etmişdir.

1807-ci ildə ingilis alimi He nri Devi elektroliz proseslərini öyrənərkən belə nəticəyə gəlmişdir ki, atomlar arasında qarşılıqlı təsirlər elektrik qüvvələri ilə yaranır. Deviye görə metallar müsbət, qeyri-metallar isə mənfi yük daşıdıqlarına görə bir-biri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olurlar. Lakin Devinin bəsit maddələri elektrikləndirməklə onlarda müsbət və mənfi yüklərin olmasını müəyyən etmək təşəbbüsü bir nəticə verməmişdir.

İsveç alimi Yakob Berselius 1812-ci ildə elektrokimyəvi nəzəriyyəni vermişdir. Bu nəzəriyyəyə görə atomlar və mürəkkəb maddənin molekulaları elektromənfi və elektromüsbət qütblərdən ibarətdir, yeni polyardırlar. Berselius belə təsəvvür edirdi ki, atomlar onlarda olan əks yüklü qütblərin bir-birini cəzb etməsi nəticəsində birləşərək mürəkkəb molekulaları əmələ gətirirlər. Elektrokimyəvi xassələri ilə bir-birindən kəskin fərqlənən atomlar daha davamlı molekulalar əmələ gətirirlər. Molekulalar əmələ gələrkən müsbət və mənfi yüklər neytrallaşır. Lakin neytrallaşma tam olmadıqda əmələ gələn molekulalar elektrik yükünə malik olurlar. Əks yüklü molekulalar birləşərək daha mürəkkəb molekulaları əmələ gətirirlər. Berse-

lius kimyəvi rəbitənin elmi izahını verməyə çalışmışdır. Lakin elektrokimyəvi nəzəriyyə eyni atomlardan ibarət olan molekulların (H_2 , O_2 , Cl_2 , və s.) hansı qüvvələrin sayəsində mövcud olduğunu izah edə bilmirdi. Buna görə də Berzelius bəsit qazların iki atomdan ibarət olmasına dair Avoqadro fərziyyəsinə qəbul etmədi.

Maddələrin xassələrinə dair bir çox təcrübə faktları elektrokimyəvi nəzəriyyəyə uyğun gəlmirdi. Atomların birləşməsini elektrik yüklərinə əsasən izah etmək müəyyən çətinliklə qarşılaşırdı. Belə ki, əgər elektromənfilikləri müxtəlif olan atomlar birləşərkən onların elektrik yükləri neytrallaşır və ya azalrsa, onda əmələ gələn maddə tərkib hissələrinə ayrılmalıdır. Lakin belə hadisə müşahidə olunmur, əksinə davamlı birləşmə əmələ gəlir. Berzeliusun üzvi birləşmələrin quruluşunu elektrokimyəvi nəzəriyyə əsasında izah etmək təşəbbüsləri də böyük çətinliklərlə üzləşmişdir. Bəzi üzvi birləşmələrdə müsbət yüklü radikalların elektromənfi elementlərlə (O, S) birləşməsinə dair müəyyən nəticə çıxarmaq mümkün olsa da üzvi kimyada elektromənfiliyindən asılı olmayaraq bir atomun başqa atomla əvəz olunması məlum olduğdan sonra elektrokimyəvi nəzəriyyə müvəffəqiyyətsizliyə uğradı.

1853-cü ildə ingilis alimi Eduard Frankland üzvi birləşmələr arasında gedən reaksiyaları öyrənərkən müəyyən etmişdir ki, kimyəvi elementin atomu özünə başqa elementin müəyyən sayda atomunu birləşdirir. Element atomunun bu xassəsi valentlik adlandırılmışdır. Valentlik anlayışının yaranması kimyəvi rəbitə nəzəriyyəsinin inkişafında mühüm rol oynamışdır. Valentlik nəzəriyyəsinin inkişafında A.Kekule, A.Kuper, A.M.Butlerov və başqa alimlərin böyük xidmətləri olmuşdur. Onlar üzvi birləşmələrdə karbon atomlarının dördvalentli olmasına dair əsas müddəanı təsdiq etmişlər. Bu müddəanın metanın homoloqlarına tətbiqi eyni atomlar arasında kimyəvi rəbitənin ($- \overset{\cdot}{C} - \overset{\cdot}{C} -$) mümkünlüyünü və buna görə də üzvi birləşmələrdə karbon zəncirinin mövcud olmasını müəyyən etməyə imkan vermişdir. Üzvi birləşmələrdə (doymamış və aromatik birləşmələr) karbonun dörd valentlik vahidindən yalnız

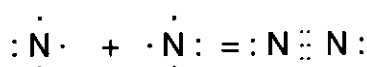
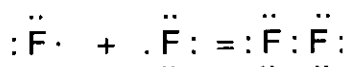
birinin deyil, ikisinin və hətta üçünün qonşu karbon atomu ilə birləşməsinə sərf olunması aşkar edildikdən sonra ikiqat və üçqat rabitə anlayışları formalaşmışdır. Üzvi kimyada karbon atomlarının valentliklərini sərf etməklə bir-biri ilə birləşməsi eyni atomlardan təşkil olunan ikiatomlu molekulların mövcud olmasına dair Avoqadro fərziyyəsinə uyğun gəlirdi. Valentlik təliminə əsaslanan kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi üzvi birləşmələrin fiziki və kimyəvi xassələrinin molekulda atomların yerləşmə ardıcılığından və bir-biri ilə qarşılıqlı təsirindən asılı olduğunu müəyyən etdi.

1893-cü ildə alman alimi Alfred Verner valentlik təliminə əsas və əlavə valentlik anlayışlarını daxil etməklə koordinasiya nəzəriyyəsini yaratdı. Koordinasiya nəzəriyyəsi kompleks birləşmələrin quruluşunun öyrənilməsində və qeyri-üzvi birləşmələrin stereokimyasında mühüm rol oynadı.

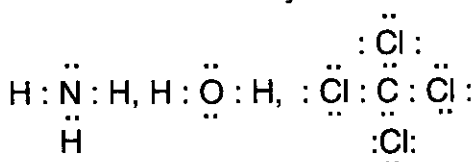
XIX əsrin sonunda valentlik haqqında klassik nəzəriyyənin yüksək dərəcədə təkmilləşməsinə baxmayaraq, onun əsasında atomları molekulda birləşdirən qüvvələrin təbiətini izah etmək mümkün olmamışdır. Elektronun kəşfi (1897, C.C.Tomson) və atomun quruluşu haqqında Bor nəzəriyyəsi (1913) kimyəvi rabitə və valentliyin izahında əsaslı dəyişiklik yaratdı. Belə ki, Bor nəzəriyyəsi əsasında kimyəvi rabitə və valentliyin elektron nəzəriyyəsi formalaşdı. Alman alimi Valter Kossel 1916-cı ildə ion rabitəsi (elektrovalent, heteropolyar) nəzəriyyəsini təklif etdi. Kossel göstərmişdir ki, kimyəvi qarşılıqlı təsirlər zamanı metallar xarici elektronlarını itirməklə, qeyri-metallar isə onları qəbul etməklə qonşu təsirsiz qazların elektron konfigurasiyasına malik olan ionlara çevrilirlər. Müsbət və mənfi yüklü ionların bir-birini cəzb etməsi sayəsində onlar arasında ion rabitəsi yaranır. Kossel müəyyən etmişdir ki, elementin valentliyi onun aldığı və ya verdiyi elektronların sayına bərabərdir. İon rabitəsi nəzəriyyəsi ionların yükünün qiymətini, rabitənin enerjisi və başqa xassələrini təyin etməyə imkan vermişdir. Lakin sonralar məlum olmuşdur ki, elektronun bir atomdan başqasına tam keçməsi mümkün deyil.

Kossel nəzəriyyəsi iki eyni atom arasında rabitənin necə yarandığını izah edə bilməmişdir. 1916-cı ildə Amerika

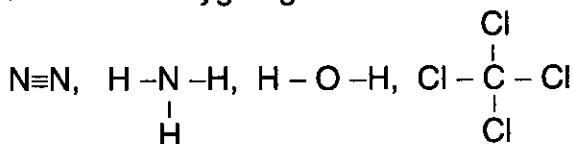
alimi Cilbert Nyuton Luis kovalent (atom, homeopolyar) rabitə nəzəriyyəsini təklif etmişdir. Bu nəzəriyyəyə görə atomlar arasında kimyəvi rabitə bir və ya bir neçə elektron cütü vasitəsi ilə yaranır. Kovalent-ümumiləşmiş deməkdir. Kovalent rabitə başlıca olaraq qeyri-metalların atomları arasında əmələ gəlir. Ümumiləşmiş elektron cütünün əmələ gəlməsində hər iki atom iştirak edir. Kovalent rabitə də ion rabitəsi kimi səkkizelektronlu təbəqənin yaranmasına əsaslanır. Lakin ion rabitəsindən fərqli olaraq kovalent rabitədə səkkizelektronlu təbəqənin yaranması atomların elektron alması və ya verməsi ilə deyil, onların ümumiləşmiş elektron cütləri əmələ gətirmələri ilə mümkün olur. Atomlar arasında kimyəvi rabitənin elektron cütləri vasitəsi ilə əmələ gəlməsi aşağıdakı kimi göstərilir:



Eyni atomlar arasında yaranan kovalent rabitə atom rabitəsi və ya homeopolyar rabitə adlanır. Kovalent rabitə müxtəlif elementlərin atomları arasında da yaranır:



Kovalent rabitə nəzəriyyəsinə görə elementin valentliyi onun atomunun birləşmədə əmələ gətirdiyi elektron cütlərinin sayına bərabərdir. Birləşmənin qrafik formulunda hər bir elektron cütü bir xəttə uyğun gəlir:



Luisin kovalent rabitə nəzəriyyəsi çoxlu sayda kimyəvi birləşmələrin əmələ gəlməsinin mexanizmini izah edir. Lakin

onun köməyi ilə atomlar arasında ümumi elektron cütünün yaranmasının səbəbini izah etmək olmur. Kulon qanununa uyğun olaraq mənfi yüklü elektronlar yaxınlaşdıqda bir-birini dəf etməlidir. İon və kovalent rabitəli birləşmələrin öyrənilməsi göstərmişdir ki, Kossel və Luisin davamlı kimyəvi rabitənin yaranmasında əsas götürdükleri səkkizelektronlu təbəqənin formalaşması müddəasından çoxlu sayda kənarçıxmalar mövcuddur. Belə ki, böyük dövrlərin metallarının əmələ gətirdikləri ionların (məsələn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} və s.) xarici təbəqələrində səkkizelektronlu konfigurasiyanın olmadığına baxmayaraq, onların birləşmələri bərk halda və məhlullarda belə davamlı olur. Kovalent rabitənin elektron cütü vasitəsi ilə yaranması da yeganə hal deyil. Məsələn, H_2^+ ionunda hidrogen atomu (H) və hidrogen ionu (H^+) bir elektron vasitəsi ilə birləşirlər.

Kossel və Luisin elektron nəzəriyyəsi kimyəvi rabitənin elektrokimyəvi xarakterli olmasına dair Berseliusun təklif etdiyi müddəanı təsdiq etdi. Bu nəzəriyyə əsas və əlavə valentlik haqqında təsəvvürlərin mahiyyətini açmaqla Verner nəzəriyyəsinin hamı tərəfindən qəbul olunmasını əsaslandırdı. Kimyəvi rabitə haqqında müasir təlim elektron nəzəriyyəsi əsasında yaranmışdır. Hazırda V.Kossel və C.Luisin sadə molekulların sxemlərindən geniş istifadə olunur.

4.2. KİMYƏVİ RABİTƏ HAQQINDA MÜASİR NƏZƏRİYYƏLƏR

XIX əsrin sonu və XX əsrin əvvəllərindən başlayaraq mikrohissəciklər və onların əmələ gətirdikləri sistemlərin öyrənilməsi sahəsində qazanılmış böyük elmi nailiyyətlərin nəticəsi olaraq təbiətşünaslıqda müasir təlim olan kvant mexanikasının yaranması fizika, kimya və başqa elmlərin inkişafında yeni dövrün başlanğıcını qoydu. Kvant mexanikasının ümumi prinsipləri və yaxınlaşma üsulları atom və molekullarda gedən proseslərin mahiyyətinə dərinlən nüfuz etməyə imkan yaratdı.

XX əsrin ikinci onilliyində fiziki üsulların köməyi ilə kimyəvi maddələrin xassələrinə dair alınan məlumatların kvant mexanikasının nəzəriyyə və hesablama üsulları əsasında təhlili sayəsində maddələrin quruluşu və xassələrinə dair çoxlu təcrübi faktlar toplanmışdır. Lakin kvant mexanikasının nəzəriyyə və hesablama üsullarının kimya elminin mühüm problemlərinin həllinə tətbiqinin mümkünlüyünü 1927-ci ildə alman alimləri Valter Heytler və Frits London müəyyən etmişlər. Onlar hidrogen molekulunda apardıqları hesablamalara əsasən ikielektronlu rabitənin kvant mexanikasına əsaslanan ilk nəzəriyyəsini vermişlər. Bununla da onlar fizika və kimyanın qovşağında yeni bir elmin - kvant kimyasının əsasını qoymuşlar.

Kvant kimyasında əsasən minimum enerjiyə malik olan nüvə və elektronlardan ibarət sistemlərin (molekullar, radikal-lar və s.) stasionar halları öyrənilir. Kvant kimyasının nəzəriyyə və hesablama üsulları əsasında müasir kimya elmi inkişaf edir. Hazırda kimyəvi rabitə nəzəriyyəsinin inkişafı molekul daxili və molekullararası əlaqələrin (hidrogen rabitəsi, Vander-Vaals qüvvələri, koordinativ rabitə və s.) xarakterini müəyyən etməyə, izomerlərin və quruluşca yaxın olan birləşmələrin fiziki və kimyəvi xassələrini öyrənməyə imkan vermişdir. Kimyəvi elementlərin dövrü sisteminin quruluşu, maddələrin reaksiya qabiliyyəti, elektrikkeçiriciliyi, maqnit xassələri və s. kvant kimyasına əsasən izah olunur.

Kvant kimyasının tədqiqat obyektləri haqqında məlumatlar Şredinger tənliyini müxtəlif yaxınlaşma üsullarının köməyi ilə həll etməklə alınır. V.Heytler və F.London həyəcanlanma nəzəriyyəsinə əsaslanaraq iki hidrogen atomunun (H_a , H_b) son həddə qədər bir-birinə yaxınlaşmasında potensial enerjinin dəyişməsinə və sistemin dalğa funksiyasını dəqiq müəyyən etməklə hidrogen molekulunun əmələ gəlməsinin mexanizmini öyrənmişlər. Onların molekulda elektron sıxlığının paylanmasına dair aldıkları məlumatlar Luisin kovalent rabitənin elektron cütləri vasitəsi ilə yaranması haqqında fərziyyəsini təsdiq etmişdir. Heytler-London nəzəriyyəsi valentliyin

və kimyəvi rabitənin öyrənilməsində əlverişli olduğu üçün onun çoxatomlu molekullara tətbiqi müxtəlif istiqamətlərdə öyrənilmişdir.

1929-1930-cu illərdə alman alimləri German Veyl, Maks Born və başqaları çoxatomlu molekul sistemlərinin riyazi problemlərini, Amerika alimləri Laynus Polinq, Con Sleyter və başqaları isə fiziki kimyəvi əsaslarını öyrənmişlər. L.Polinq və C.Sleyter molekulların elektron quruluşu problemlərinə atom orbitallarının hibridləşməsi və quruluş rezonansı baxımından yanaşmaqla Heytler-London nəzəriyyəsini inkişaf etdirmişlər. Kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində qoşalaşmamış valent elektronları iştirak etdiyi üçün onlar bu nəzəriyyəni valent rabitələri nəzəriyyəsi (VRN) adlandırmışlar.

[1927-1930-cu illərdə alman alimi Fridrix Hund və Amerika alimi Robert Malliken molekul spektrləri haqqında kvant-mexaniki nəzəriyyənin müddəalarını müəyyən etməklə müasir kvant kimyasında üstünlüyə malik olan molekul orbitalları nəzəriyyəsinin (MON) əsasını qoymuşlar. Onlar molekul spektrlərinin atom spektrləri ilə əlaqəsini müəyyən etmiş, atomların valentliyi və kimyəvi rabitənin xarakteri haqqında mükəmməl nəzəriyyə yaratmışlar. Hund-Malliken nəzəriyyəsində molekulda elektronun halı dalğa funksiyası ilə deyil, enerji və term-lərin multipletliyi ilə göstərilir. †

Alman alimi Q.Bete 1929-cu ildə kristalların spektrlərini, maqnit xassələrini və s. qruplar nəzəriyyəsi əsasında təhlil etməklə kristal sahəsinin kvant-mexaniki nəzəriyyəsini yaratmışdır. 1932-ci ildə Amerika alimi Van-Flek bu nəzəriyyəni kompleks birləşmələrin maqnit xassələrinin öyrənilməsinə tətbiq etmişdir. Kristal sahəsi nəzəriyyəsinə görə komplekslərə izolə olunmuş hissəciklər kimi baxılır. Mərkəzi atomun elektronları (xüsusilə də, d-orbitalında olan elektronlar) liqandın elektrik sahəsinin təsirinə məruz qaldıqda həyəcanlanma yaranır. Kvant kimyasında bu təsirləri xarakterizə etmək üçün liqandların yaratdığı həyəcanlanma potensialı nəzərə alınır.

Elektron hesablama maşınlarının (EHM) molekul sistemlərinin öyrənilməsinə tətbiqi kvant kimyasında yaxınlaşma üsullarının yeni keyfiyyətdə inkişafına təkan vermişdir. 1951-

ci ildə Amerika alimi K.Rutan molekul orbitallarını atom orbitallarının xətti kombinasiyası (AOXK) kimi qəbul etməklə Xartri-Fok üsulunu molekul sistemlərinə tətbiq etdi. Xartri-Fok üsulunun Rutan variantı kvant kimyasının əsas üsulu sayılır.

Hazırda molekulların quruluşu və xassələrinin öyrənilməsində kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsaslanan üç nəzəriyyədən (VRN, MON, KSN) geniş istifadə olunur.

4.3. VALENT RABİTƏLƏRİ NƏZƏRİYYƏSİ

[Valent rabitələri nəzəriyyəsinə görə molekulda atomlar arasında kimyəvi rabitə elektron cütləri vasitəsi ilə yaranır. Luisin kovalent rabitə nəzəriyyəsindən fərqli olaraq valent rabitələri nəzəriyyəsi molekul sistemləri üçün Şredinger tənliyinin həllindən alınan nəticələrə əsaslanaraq atomlar arasında elektron cütlərinin yaranmasının mexanizmini izah etməyə imkan verir. [Heytler və Londonun apardıqları hesablamalara görə rabitə yaradan elektron cütləri qarşılıqlı təsirdə olan atomların valent təbəqələrində yerləşən elektron buludlarının qapanmasından əmələ gəlir və həmin atomların nüvələri arasında lokallaşır. Atomların ümumi elektron cütlərinin əmələ gəlməsində iştirak etməyən elektronları izolə olunmuş atomlarda olduğu kimi yalnız onların özlərinə aiddir.]

A və B atomundan ibarət olan molekulda elektron cütünün A və B atomuna aid olduğunu qəbul etmək olar. Belə halda A^-B^+ və ya A^+B^- tipli ion rabitəsi yaranar. Elektron cütünün A və B atomlarının nüvələrindən eyni məsafədə yerləşməklə (A:B) kovalent rabitə əmələ gətirməsini də təsəvvür etmək mümkündür. Lakin göstərilən formullardan heç biri elektron cütünün həqiqi vəziyyətini əks etdirmir. VRN əsasında müəyyən olunmuş hesablama üsulu (valent rabitələri üsulu VRÜ) molekul üçün Şredinger tənliyində dalğa funksiyasını təyin etməklə atomlar arasında elektron cütünün vəziyyətini xarakterizə etməyə imkan verir.

İzolə olunmuş iki hidrogen atomu təsəvvür edək və onlardan birini A, digərini B ilə göstərək. H_A və H_B atomlarında elektronların vəziyyəti müvafiq olaraq $\psi_A(1)$ və $\psi_B(2)$ dalğa

funksiyaları ilə xarakterizə olunur. Burada (1) və (2) birinci və ikinci elektronu göstərir. Valent rabitələri üsuluna görə molekulun elektronlarının dalğa funksiyası molekulu əmələ gətirən atomların elektronlarının dalğa funksiyalarına əsasən müəyyən edilir. Bu qaydaya uyğun olaraq hidrogen molekulunun dalğa funksiyasını iki funksiyanın hasilii kimi göstərmək olar:

$$\psi_1 = \psi_A(1)\psi_B(2) \quad (IV.1)$$

Elektronların fərqlənmədiklərini nəzərə alaraq ikinci elektronun A atomunun nüvəsinə, birinci elektronun isə B atomunun nüvəsinə cəzb olunduğunu təsəvvür etmək olar. Atom dalğa funksiyaları $\psi_A(2)$ və $\psi_B(1)$ olan halda molekulun dalğa funksiyası aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\psi_2 = \psi_A(2)\psi_B(1) \quad (IV.2)$$

Heytlər və Londona görə hidrogen molekulunun dalğa funksiyası iki funksiyanın xətti kombinasiyasından ibarət olmalıdır:

$$\psi_{\pm} = \psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\psi_B(1) \quad (IV.3)$$

Bu ifadəni iki müstəqil tənlik halında yazmaq olar:

$$\psi_+ = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) \quad (IV.4)$$

$$\psi_- = \psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1) \quad (IV.5)$$

Bu funksiyalardan hansının hidrogen molekulunun normal halını təsvir etdiyini müəyyən etmək üçün onların hər birini hidrogen molekulunun normal halı ilə müqayisə etmək lazımdır. Dalğa funksiyasının kvadratı (ψ^2) fiziki mahiyyətinə görə elektronun fəzanın müəyyən nöqtəsində olma ehtimalını xarakterizə edir. Hidrogen molekulunda iki elektronun ehtimal olunan sıxlığı aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

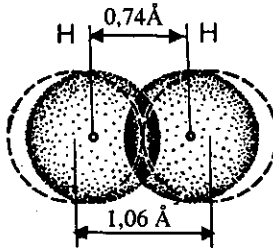
$$\rho_{\pm}(1,2) = \psi_{\pm}^2 = \psi_A^2(1)\psi_B^2(2) + \psi_B^2(1)\psi_A^2(2) \pm 2\psi_A(1)\psi_B(1)\psi_A(2)\psi_B(2) \quad (IV.6)$$

Birelektronlu sıxlığı tapmaq üçün bu ifadəni ikinci elektronun vəziyyətinə görə ortoqonallamaq lazımdır:

$$\rho_{\pm}(1) = \psi_A^2(1) + \psi_B^2(1) \pm 2S_{AB}\psi_A(1)\psi_B(1) \quad (IV.7)$$

burada S_{AB} – qapanma inteqralı adlanır. $\psi_A(1)$ və $\psi_B(1)$ funksiyaları böyük olduqda nüvələr arasında elektron sıxlığı artır.

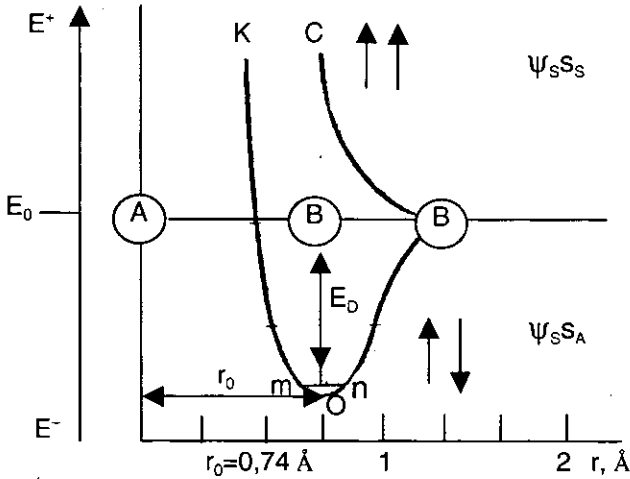
ψ_+ - funksiya elektronların koordinatları dəyişdikdə işarəsini dəyişmir. Buna görə də ψ_+ simmetrik funksiyaadır. Hidrogen molekulunun normal halını xarakterizə edir. Dalğa funksiyası simmetrik olduqda elektronlar antiparalel spinli olurlar. Pauli prinsipinə görə (2.4.1) sistemin (atom, molekul) tam dalğa funksiyası orbital dalğa funksiyası ilə spin funksiyasının hasilinə bərabərdir. Simmetrik dalğa funksiyasına antisimmetrik spin funksiyası uyğun gəlir. Belə halda nüvələr arasında sıxlıq artır, elektron buludları qapanır və nəticədə atomlar birləşərək molekul əmələ gətirirlər (şəkil 21).



Şəkil 21. Hidrogen molekulunu əmələ gələrkən elektron buludlarının qapanması

ψ_- - funksiya antisimmetrikdir, koordinatlar dəyişdikdə işarəsini dəyişir. Antisimmetrik funksiyaaya simmetrik spin funksiyası uyğun gəlir, elektronlar paralel spinlidir. Belə halda elektronlar nüvələrarası sahədən itələnilir və nəticədə kimyəvi rabitə yaranmır. Buna görə də ψ_+ rabitəyaradan, ψ_- rabitəzəiflədən funksiya adlanır.

Heytler və London hidrogen molekulunda kovalent rəbətənin enerjisini hesablamışlar. İki atomdan ibarət olan sistemin halı onlar arasındakı məsafə ilə xarakterizə olunur. A və B atomları arasında kimyəvi rəbətənin yaranması sistemin potensial enerjisinin xarakterindən asılıdır. 22-ci şəkildə iki hidrogen atomundan (H_A və H_B) ibarət olan sistemin potensial enerjisinin nüvələrarası məsafədən asılı olaraq dəyişməsinin qrafik təsviri verilir.



Şəkil 22. Simmetrik və antisimmetrik dalğa funksiyalarına uyğun gələn enerjinin nüvələrarası məsafədən asılılığı.

[Ordinat oxu üzərində sistemin potensial enerjisi, absis oxu üzərində isə bu enerjiyə uyğun gələn atomlararası məsafə göstərilir. Bu təcrübədə şərti olaraq A atomunun yerini dəyişmədiyi, B atomunun isə ox boyunca hərəkət etdiyi qəbul edilir. Atomlar bir-birindən uzaq məsafədə olduqda onlar arasında qarşılıqlı təsir yaranmır və sistemin halı $E=0$ qiymətinə uyğun gəlir. Təcrübəyə başlayanda atomlar arasında qarşılıqlı təsirin xarakteri ikielektronlu dalğa funksiyasından asılı olacaqdır. Əgər dalğa funksiyası antisim-

metrik ψ_A olarsa, onda elektronlar paralel spinli olduqları üçün atomlar arasında itələmə qüvvələri üstünlüyə malik olmalıdır. Buna görə də [atomlar bir-birinə yaxınlaşdıqca sistemin enerjisi fasiləsiz artır] (qrafikdə BC əyrisi). Belə halda atomların yaxınlaşmasına yalnız xarici qüvvənin təsiri ilə nail olmaq olar. Lakin xarici təsir götürüldükdə atomlar bir-birindən ayrılırlar. Beləliklə, göstərilən halda davamlı sistem yaranmadığı üçün hidrogen molekulu əmələ gəlmir.

H_A və H_B atomları arasında kimyəvi rabitənin yaranması qrafikdə BOK əyrisinə uyğun gəlir. Hesablamalar göstərmişdir ki, atomlar arasında məsafə kiçildikcə enerjinin azalması yalnız dalğa funksiyasının simmetrik (ψ_S) olduğu halda mümkündür. Simmetrik dalğa funksiyasında elektronlar antiparalel spinə malik olduqları üçün dalğa funksiyaları toplanır və nüvələr arasında elektron sıxlığı artır. Atomlararası məsafə müəyyən həddə çatdıqda nüvə-elektron qarşılıqlı təsirlərində cəzətmə qüvvələri üstünlüyə malik olur. Elektron buludunun hər iki atomun nüvəsinə cəzə olunması elektronun potensial enerjisinin azalmasına səbəb olur. Atomlararası məsafə r_0 olduqda sistemin enerjisi 0 nöqtəsində minimuma enir. Lakin atomlar bu məsafədən kiçik həddə qədər yaxınlaşdıqda nüvələrin bir-birini itələməsi nəticəsində sistemin enerjisi OK əyrisi üzrə yenidən artır. Buna baxmayaraq, atomlar bir-birindən aralanmır. r_0 məsafəsində itələmə və cəzətmə qüvvələri arasında yaranan tarazlıq onları birləşdirir. Sistemin minimum enerjisinə uyğun gələn tarazlıq məsafəsi (r_0) nüvələr arasında məsafə və ya rabitənin uzunluğu adlanır. BOK əyrisində potensial enerjinin minimumuna bir çox hallarda «potensial çuxur» deyilir. Əmələ gələn molekulda B atomu potensial çuxurun dibində (0 nöqtəsində) möhkəmlənib qalmır. Molekulda A və B atomlarının nüvələri rəqsi hərəkətdə olurlar. Buna görə də ikiatomlu molekulun minimum enerjisi 0 nöqtəsinə deyil, m-n düz xəttinə uyğun gəlir. Molekulun davamlılığı dissosiasiya enerjisi ilə xarakterizə olunur. Dissosiasiya enerjisi (E_D) molekulu ayrı-ayrı atomlara ayırmaq üçün sərf olunan enerjidir.

Hidrogen molekulunun enerjisi dalğa funksiyasının qiymətini (IV.3) tam enerjinin aşağıda verilən tənliyində yazmaqla hesablanır:

$$E = \frac{\int \psi H \psi dv}{\int \psi^2 dv} \quad (IV.8)$$

Heytler və Londonun aldığı nəticələrə görə hidrogen molekulunda rabitənin uzunluğu $0,86 \text{ \AA}$, enerjisi 303 kC/mol -dur. Hesablamaların nəticələri təcrübədə alınan qiymətlərdən az fərqlənir. Hidrogen molekulunun spektrinin analizinə əsasən rabitənin uzunluğunun $0,74 \text{ \AA}$, enerjisinin isə $431,8 \text{ kC/mol}$ olduğu müəyyən edilmişdir.

Heytler və London hidrogen molekulunun üçüncü hidrogen atomu ilə qarşılıqlı təsirinin enerjisini də hesablamışlar. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, H_3 molekulunun əmələ gəlməsi mümkün deyil. Üçüncü hidrogen atomunun spini molekulda hidrogen atomlarının birinin spini ilə eyni olduğuna görə onlar arasında yaranan itələmə qüvvələri kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsinə mane olur. Bununla da onlar kovalent rabitənin doymuşluğa malik olmasını əsaslandırmışlar.

Heytler və Londonun təklif etdikləri yaxınlaşma üsulunda hidrogen molekulunu üçün müəyyən olunmuş dalğa funksiyası elektron sıxlığının paylanmasını xarakterizə etməyə imkan verir (IV.6). Lakin elektron cütünün hər hansı anda atomlardan birinə aid olması ehtimalını nəzərə almaqla nəticələri daha da dəqiqləşdirmək mümkündür. Elektronların belə paylanmasına uyğun gələn dalğa funksiyalarını aşağıdakı kimi qurmaq olar:

$$\psi_3 = \psi_A(1)\psi_A(2) \quad (IV.9)$$

$$\psi_4 = \psi_B(1)\psi_B(2) \quad (IV.10)$$

Molekulda elektron sıxlığını xarakterizə etmək üçün qapanma zamanı yaranan güclü həyəcanlanmalar nəticə-

sində atom orbitallarının deformasiyasını və başqa effektləri nəzərə alan əmsallardan istifadə olunur:

$$\psi_{H_2} = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 \quad (IV.11)$$

Burada C_1, C_2, C_3, C_4 – əmsalları toplananların hidrogen molekulu dalğa funksiyasının əmələ gəlməsində iştirak edən hissələrini göstərən sabitlərdir. Onların qiymətləri və işarələri Şredinger tənliyini həll etməklə tapılır. ψ_1 və ψ_2 dalğa funksiyaları elektron sıxlığının cəzb olunmasında atomlardan hər hansı birinin üstünlüyə malik olmasını göstərmir. Elektron sıxlığının belə paylanması rabitənin kovalent xarakterli olmasına uyğun gəlir. ψ_3 və ψ_4 funksiyaları rabitənin ion xarakterli olmasını əks etdirir. Hidrogen molekulu üçün rabitənin ion xarakteri çox kiçikdir. Hesablamalar göstərmişdir ki, hidrogen molekulu rabitənin 80%-i kovalent, 5%-i ion xarakterlidir. Nəzərə alınmayan 15% tətbiq olunan yaxınlaşma üsulu ilə əlaqədardır. Beləliklə, hidrogen molekulu tam dalğa funksiyasını iki toplanana ayırmaq olar:

$$\psi_{H_2} = a\psi_{kov.} + b\psi_{ion} \quad (IV.12)$$

$$\psi_{kov.} = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$$

$$\psi_{ion} = \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_V(1)\psi_B(2)$$

burada (a) və (b) əmsalları molekulda kovalent və ion rabitələrinin payını ifadə edir. Dalğa funksiyalarının belə yığılı (C_nψ_n) valent rabitələri üsulunda elektron quruluşlarının rezonansı adlanır. Bu funksiyalara görə hidrogen molekulu H-H (ψ_{kov.}) kovalent quruluşla iki ion quruluşları H⁻H⁺ (ψ_{ion}) və H⁺H⁻ (ψ_{ion}) arasında rezonans halı mövcuddur. Bu quruluşlardan hər hansı biri ayrılıqda molekulun həqiqi quruluşunu ifadə edə bilməz.

Rezonans nəzəriyyəsinə valent rabitələri üsuluna Laynus Polinq tətbiq etmişdir. Polinqə görə rezonans hadisəsi

tezliyi ($v_{rez.} = \frac{E_{rez.}}{h}$) olan elektronların nüvələrin yaxınlığında

«irəliyə və geriyə» hərəkəti kimi təsəvvür olunur. VRÜ-da kimyəvi maddələrin quruluşunun təsviri bir neçə rezonans quruluşlar vasitəsi ilə verilir. Kimyəvi rabitəni həmişə iki atoma aid etmək mümkün olmadığına görə rezonans quruluşları nəzərə almaq zərurəti yaranmışdır. Belə ki, kimyəvi rabitə üç və daha çox atom arasında delokallaşa bilər. Belə delokallaşmaya kovalent quruluşların rezonansı uyğun gəlir. Bununla belə lokallaşmış ikimərkəzli rabitəli birləşmələrdə polyarlaşmanın olması mümkündür. Belə hallarda ion-kovalent rezonansı nəzərə alınmalıdır. Bəzi birləşmələrdə (məsələn, benzol və s.) quruluş rezonansı nəzərə alınmadıqda molekulun elektron quruluşunun təsviri düzgün alınmır. Molekulun simmetriyası ilə elektron sıxlığının paylanması arasında uyğunsuzluq yaranır.

Müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş molekulların dalğa funksiyalarını təhlil edərkən rabitənin müxtəlif dərəcədə kovalent və ion xarakterli olması nəzərə alınmalıdır. BrCl molekulu üçün C əmsallarının nisbi qiymətləri aşağıdakı kimi göstərilir:

$$C_1 = C_2 \gg C_3 > C_4$$

Burada $C_3\Psi_3$ Br^+Cl^- ionunu, $C_4\Psi_4$ Br^-Cl^+ ionunu xarakterizə edir. Xlorun elektromənfiliiyi bromla nisbətən böyük olduğuna görə $C_3 > C_4$ olur. Lakin xlor və bromun elektromənfiliklərinin fərqi böyük olmadığı üçün rabitənin kovalent xarakteri üstünlüyə malikdir:

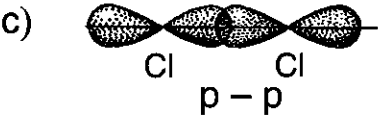
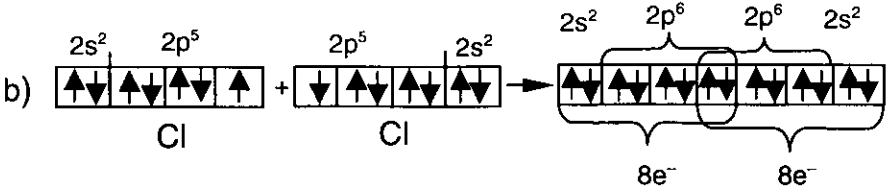
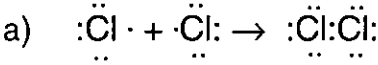
$$C_1 = C_2 \gg C_3$$

LiCl molekulunda (qaz fazası) atomların elektromənfilikləri kəskin fərqləndikləri üçün C əmsallarının nisbi qiymətləri aşağıdakı kimi qurulur:

$$C_3 \gg C_1 = C_2 \gg C_4$$

Burada $C_3\Psi_3$ Li^+Cl^- ionunu xarakterizə edir. Rabitənin ion xarakterinin üstünlüyünü göstərir.

Valent rabitələri üsulunda kovalent rabitə elektron cütlərinin nöqtələrlə təsviri (a), kvant özəkləri (b) və elektron buludlarının qapanmasının sxemləri (c) ilə göstərilir:



Valent rabitələri nəzəriyyəsinin əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. İki atom arasında birqat kovalent rabitəni ümumiləşmiş elektron cütü əmələ gətirir. Ümumiləşmiş elektron cütü ümumi dalğa funksiyasına malik olan, lakin spin kvant ədədinin qiymətinə görə fərqlənən iki elektrondur.
2. Rabitə yaradan elektron cütü qarşılıqlı təsirdə olan iki atomun orbitallarının qapanması nəticəsində əmələ gəlir. Yalnız valent elektron səviyyələrinin orbitallarının qapanması mümkündür. Kimyəvi rabitə yalnız orbitalların qapanan hissələrinin dalğa funksiyalarının işarələri uyğun olduqda yarana bilər.
3. Kovalent rabitə əmələ gələrkən elektronların dalğa funksiyalarının qapanması nəticəsində qarşılıqlı təsirdə olan atomlar arasında elektron sıxlığı artır. Buna görə də sistemin potensial enerjisi azalır.
4. Kovalent rabitə atomların elektron buludlarının maksimum qapandığı tərəfə istiqamətlənir.

Kimyəvi rabitə nəzəriyyəsində tətbiq olunan hər hansı yaxınlaşma üsulunun köməyi ilə heç bir məhdudiyyət olmadan kimyəvi birləşmələrdə rabitənin xarakteri haqqında

dəqiq məlumat almaq mümkün deyil. Onların hər biri şəraitdən asılı olaraq müəyyən üstünlüklərə və çatışmazlıqlara malikdir. Valent rabitələri nəzəriyyəsində tətbiq olunan yaxınlaşma üsuluna (VRÜ) görə molekulda elektron sıxlığının paylanmasını yalnız ion-kovalent rezonansı nəzərə alınmaqla təyin etmək olar. Bu üsul element atomlarının kovalentliyini (atomun ümumi elektron cütlerinin əmələ gəlməsinə sərf etdiyi elektronlarının maksimum sayı) və koordinasiya ədədini təyin etməyə imkan verir. Dövri sistemin I, II və III dövrlərinin elementləri üçün yaxşı nəticələr alınır. Lakin bəzi müstəsna hallar mövcuddur. Məsələn, VRÜ-na görə oksigen molekulu üçün müəyyən olunmuş elektron formulu $\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}$: onun diamaqnit xassəsinə uyğun gəlir. Lakin təcrübədə oksigen molekulu O_2 paramaqnit xassəli olması təsdiq edilmişdir. Buna görə də oksigen molekulu $\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}$: və ya $\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}$: formulu ilə göstərmək olar. Azot 2-oksidi $\cdot\text{N}=\text{O}$: radikal olmasına (qoşalaşmamış elektronu var) baxmayaraq, adi şəraitdə dimerləşmir. Halbuki qoşalaşmamış elektronu və bölünməyən elektron cütü olmayan BH_3 adi şəraitdə dimerləşərək diboran B_2H_6 halında mövcud olur.

VRÜ-nun stereokimyanın inkişafında rolu böyükdür. Hibridləşmə nəzəriyyəsi bir çox hallarda molekulların həndəsi modelini qabaqcadan müəyyən etməyə imkan verir. Bəzi hallarda eyni elektron konfigurasiyasında rabitənin müxtəlif istiqamətli olması mümkündür. Məsələn, dsp^3 -hibridləşməsində dz^2 -orbitalları iştirak etdikdə triqonal bipiramida, dx^2-y^2 -orbitallarının iştirakı olduqda isə kvadrat piramida quruluşu yaranır. Buna görə də belə hallarda d – orbitallarının hansının hibridləşmədə iştirak etdiyini dəqiqləşdirmək zəruridir.

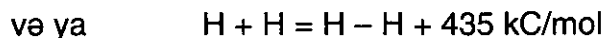
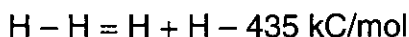
VRÜ-na görə bütün maddələr diamaqnit xassəli olmalıdır. Doğrudan da, birinci üç dövrün elementlərinin birləşmələrinin əksəriyyəti (O_2 , NO , NO_2 , ClO_2 müstəsna olmaqla) diamaqnitdirlər. d – elementlərinin birləşmələrinin çoxunun paramaqnit xassəli olması VRÜ-nun tələblərinə uyğun gəlmir.

Hesablamalar mürəkkəb olduğuna görə VRÜ ilə yalnız bəsit molekulların enerjisini təyin etmək mümkündür. VRÜ

bəzi molekullar ionlaşdıqda kimyəvi rabitənin davamlılığının artmasının səbəbini izah edə bilmir. Məsələn, flüor molekulunda F_2 rabitə enerjisi 155 kC/mol olduğu halda, flüorun molekulyar ionunda F_2^+ bu enerji 320 kC/mol-a bərabərdir.

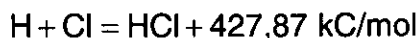
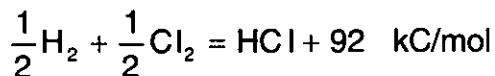
4.4. KİMYƏVİ RABİTƏNİN ENERJİSİ

Molekulda kimyəvi rabitənin möhkəmliyi rabitə enerjisi ilə xarakterizə olunur. Rabitə enerjisinin qiyməti rabitəni qırmaq üçün sərf olunan (+) və ya atomlardan molekullar əmələ gələrkən ayrılan (-) enerjinin miqdarı ilə təyin edilir. Rabitə enerjisi maddənin bir moluna görə müəyyən olunur və kilocoulta (kC) və ya kilokalori (kkal) ilə ölçülür. İkiatomlu molekullarda rabitənin enerjisi qiymətinə görə dissosiasiya enerjisinə bərabərdir. Məsələn, hidrogen molekulunda H-H rabitəsinin enerjisi 435 kC/mol-dur:

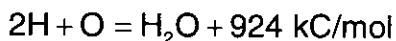
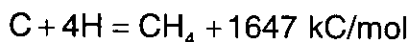


Sərf olunan və ayrılan enerji reaksiya tənliyində əks işarə ilə yazılır.

Tərkibində müxtəlif atomlar olan molekulların bəsit maddələrin molekullarından əmələgəlmə enerjisi atomlardan əmələgəlmə enerjisinə nisbətən az olur. Bu müxtəliflik reaksiya zamanı bəsit maddələrin molekullarının (H_2 və Cl_2) atomlara parçalanmasına enerjinin sərf olunması ilə izah olunur:



Rabitələri eyni olan çoxatomlu molekullarda (məsələn, CH_4 , H_2O) rabitənin orta enerjisi anlayışından istifadə olunur. Orta enerji izolə olunmuş atomlardan maddənin bir molunun əmələgəlmə enerjisini rabitələrin sayına bölməklə təyin edilir:

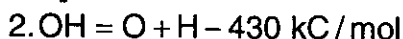


Bu birləşmələrdə C-H və O-H rabitələrinin orta enerjisi müvafiq olaraq $1647:4=412 \text{ kC/mol}$ və $924:2=462 \text{ kC/mol}$ -a bərabərdir. Bir rabitənin enerjisini təyin etmək üçün orta enerjini Avoqadro ədədinə bölmək lazımdır:

$$E_{C-H} = \frac{412 \text{ kC/mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molekul/mol}} = 6,84 \cdot 10^{-22} \text{ kC/molekul}$$

$$E_{O-H} = \frac{462 \text{ kC/mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molekul/mol}} = 7,67 \cdot 10^{-22} \text{ kC/molekul}$$

Göstərilən molekulların hər birində rabitələrin enerjiləri bərabərdir. Lakin atomların ardıcıl ayrılması prosesində rabitənin qırılmasının həqiqi enerjisi (dissosiasiya enerjisi) orta enerjiden fərqlənə bilər. Su molekulu atomlara iki mərhələdə parçalanır:



Su molekulunun parçalanmasının ikinci mərhələsində O-H rabitəsinin enerjisi azalır. Ardıcıl dissosiasiya prosesində molekulun nüvə və elektron konfigurasiyası sistemində dəyişiklik yaranır. Əgər bir rabitənin qırılması digərinin zəifləməsini tələb edirsə, onda atomların ardıcıl ayrılımlarının enerjisi azalacaqdır. Su molekulunda belə hal müşahidə olunur. Bəzi birləşmələrdə isə bir rabitənin qırılması digərinin möhkəmlənməsi ilə nəticələnir. Məsələn, $AlCl_3$ molekulundan xlor atomlarının ardıcıl ayrılımlarının enerjisi müvafiq olaraq 381, 398 və 498 kC/mol-a bərabərdir. Ardıcıl dissosiasiya prosesində daha mürəkkəb asılılıqların olması mümkündür. Lakin bütün hallarda enerjinin orta ədədi qiyməti rabitənin orta enerjisinə uyğun olur:

$$E_{O-H} = \frac{493 + 430}{2} = 462 \text{ kC/mol}$$

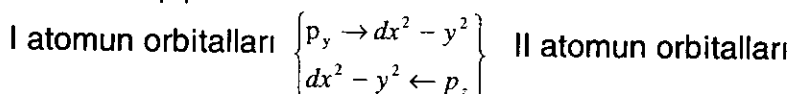
Kimyəvi rabitənin enerjisi molekulda bir-biri ilə birləşən atomların növünə görə təyin olunur. Qarşılıqlı təsirdə olan atomların valent elektronları səviyyələrində orbitalların qapanma dərəcəsi rabitənin möhkəmliyini müəyyən edir. Atom orbitallarının ölçüsü böyüdükcə onların qapanması azalır. Buna görə də elementlərin dövri sistemində rabitənin uzunluğu və enerjisinin qanunauyğun dəyişməsi müşahidə olunur (cədvəl 7).

Cədvəl 7.

Kimyəvi rabitənin uzunluğu və enerjisi

Molekul	Rabitə	Rabitənin növü	Rabitənin uzunluğu, Å	Rabitənin enerjisi, kC/mol
H ₂	H-H	σ_s	0,74	435
Li ₂	Li-Li	σ_s	2,67	107
Na ₂	Na-Na	σ_s	3,08	71
K ₂	K-K	σ_s	3,21	50
F ₂	F-F	σ_x	1,42	159
Cl ₂	Cl-Cl	$\sigma_x + \pi_{xy} + \pi_{xz}$	2,00	242
Br ₂	Br-Br	$\sigma_x + \pi_{xy} + \pi_{xz}$	2,29	192
I ₂	I-I	$\sigma_x + \pi_{xy} + \pi_{xz}$	2,67	150
HF	H-F	σ_x	0,92	560
HCl	H-Cl	σ_x	1,28	426
HBr	H-Br	σ_x	1,41	364
HI	H-I	σ_x	1,62	293
H ₂ O ₂	O-O	σ_x	1,49	201
O ₂	O=O	$\sigma_x + \pi_{xy}$	1,21	494
N ₂ H ₄	N-N	σ_x	1,40	252
HN ₃	N=N	$\sigma_x + \pi_{xy}$	1,20	400
N ₂	N≡N	$\sigma_x + \pi_{xy} + \pi_{xz}$	1,11	942

Cədvəldən görüldüyü kimi halogenlərin hidrogenli birləşmələrində H-X (X= F, Cl, Br, I) rabitəsinin enerjisi nüvələr arası məsafə böyüdükcə azalır. Bununla belə göstərilən qanunauyğunluqdan kənarçıxma halları da mövcuddur. Belə ki, xlor və brom molekullarında (Cl₂, Br₂) rabitə enerjisi flüor molekulunda olduğundan böyükdür. Rabitə enerjisinin belə dəyişməsi d – orbitalları olan halogenlərdə atomlar arasında əlavə olaraq donor-akseptor xarakterli iki π - rabitəsinin yaranması ilə izah olunur. π - rabitələri əmələ gələrkən atomlardan birinin tamamlanmış p_y və boş dx²-y² orbitalları digər atomun müvafiq olaraq boş dx²-y² və tamamlanmış p_z orbitalları ilə qapanır:



Cədvəldən görüldüyü kimi atomlar arasında rabitənin sayı artdıqca rabitə qısalır, enerji artır. Lakin enerjinin artması rabitənin sayına mütənəsb deyildir. Cədvəldə bəzi molekullarda atomlar arasında rabitələrin orta qiymətləri verilir. Bu məlumatlar rabitələrin nisbi möhkəmliyini qiymətləndirməyə və sərbəst atomlardan molekullar əmələ gələrkən enerjini təyin etməyə imkan verir.

4.5. KİMYƏVİ RABİTƏNİN UZUNLUĞU

Molekulda atomların nüvələri arasında minimum enerjiyə uyğun gələn orta məsafə rabitənin uzunluğu adlanır. Rabitənin uzunluğu onun əsas xassələrindən biridir. İki atomdan (A və B) ibarət olan molekulda rabitənin uzunluğu nüvələr arasında orta tarazlıq məsafəsinə r_{or} uyğun gəlir (şəkil 22). Rabitənin uzunluğu (d) anqstrom (Å) və nanometr (nm) ölçülür. Müasir tədqiqat üsullarının (difraksiya və spektroskopiya) köməyi ilə molekullarda rabitənin uzunluğunu və digər həndəsi parametrləri dəqiqliklə təyin etmək olur.

Atom və ionların radiuslarına və ya Avoqadro ədədinə görə təyin olunmuş həcmələrinə əsasən aparılan hesablama-

larda rabitənin uzunluğuna dair yaxınlaşmış nəticələr alınır. Bu onunla izah olunur ki, kimyəvi birləşmələrdə həqiqi rabitə ion, kovalent və metal rabitələri arasında orta mövqə tutur. Birləşmələrdə rabitənin uzunluğunu yalnız ion, kovalent və metal radiuslarına görə qiymətləndirmək olmaz. Bu radiusları mütləq dəqiqliklə təyin etmək mümkün olmur. Kvant-mexaniki təsəvvürlər atom və ionların yalnız ehtimal olunan ölçülərini müəyyən etməyə imkan verir. Hər hansı atom və ya ionun radiusu onunla birləşən atomun növündən də asılı olur.

Aşağıda su molekulunun Avogadro ədədinin köməyi ilə tapılmış həcminə əsasən rabitənin uzunluğunun hesablanması verilir:

$$V_{H_2O} = \frac{18}{6.02 \cdot 10^{23}} = 29,7 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$$

$$d_{H_2O} = \sqrt[3]{29,7 \cdot 10^{-24}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ sm} = 3 \text{ \AA}$$

Rabitənin uzunluğuna nüvənin yükü, molekulda atomların və rabitənin sayı təsir edir. Eyni element atomu ilə birləşən müxtəlif element atomlarının yükünün böyüklüyündən asılı olaraq rabitənin uzunluğu artır. Məsələn, hidrogenin halogenlərlə birləşmələrində rabitənin uzunluğu $H-F \rightarrow H-Cl \rightarrow H-Br \rightarrow H-I$ sırasında qanunauyğun olaraq artır (cədvəl 7). Rabitənin uzunluğunun artması molekul və kristallarda rabitə enerjisinin azalmasına səbəb olur. Kristalda hər bir rabitə ayrılıqda qaz molekulunda atomlararası rabitəyə nisbətən uzun və zəif olur. Lakin kristallarda rabitələrin sayı çox olduğuna görə qarşılıqlı təsirlər onların möhkəmliyini artırır.

4.6. KOVALENT RABİTƏNİN İSTİQAMƏTLƏNMƏSİ

Kimyəvi rabitənin möhkəmliyini onun enerjisinə görə təyin etmək əlverişlidir. Lakin ən sadə molekul sistemlərində (məsələn, hidrogen molekulı) belə rabitənin enerjisinə dair yaxınlaşmış nəticələr almaq üçün mürəkkəb hesablamaların aparılması tələb olunur. Buna görə də rabitəni xarakterizə etmək üçün daha sadə əlamətin seçilməsi lazımdır. Amerika

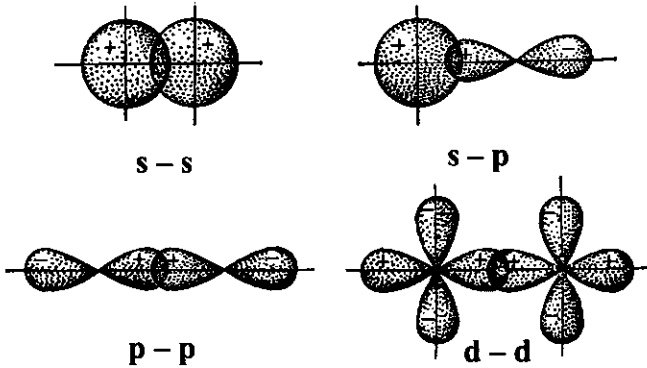
alimləri L.Polinq və R.Malliken rabitəni əmələ gətirən atom orbitallarının qapanması ilə rabitə enerjisi arasında kəmiyyət və keyfiyyət əlaqələrinin olmasını müəyyən etmişlər. Onlar göstərmişlər ki, kovalent rabitə əmələ gələrkən rabitəyaradan elektronların dalğa funksiyalarının (atom orbitallarının) maksimum qapanmaq zərurəti sistemin enerjisinin minimuma enməsi ilə nəticələnir. Atom orbitalları müəyyən formaya və səmtlənməyə malik olduqları üçün onların maksimum qapanması yalnız müəyyən istiqamətdə mümkün ola bilər. Atom orbitallarının konfigurasiyası nə qədər mürəkkəb olarsa onların qapanma variantlarının sayı da o qədər çox olar. ns-orbitalları müstəsna olmaqla digər orbitallar fəza istiqamətlənməsinə malikdirlər. ns-orbitalları sferik simmetriyaya malik olduqları üçün bütün istiqamətlərdə eyni möhkəmlikdə rabitə əmələ gətirirlər. ns-orbitallarının bütün istiqamətləri eyni qiymətlidir. np-orbitallarının maksimum qapanması qantel istiqamətində mümkündür. Bir atomun iki p-orbitalının qoşalaşmış elektronları bir-birini itələdiklərinə görə energetik baxımdan əlverişli olan düz bucaq altında yerləşirlər. Buna görə də başqa iki atomun s-orbitalı (və ya p-orbitalı) ilə əmələ gətirdikləri iki rabitə arasındakı bucaq nəzəri olaraq 90° olmalıdır.

Atom orbitallarının qapanmasının növündən asılı olaraq əmələ gələn rabitələr yunan hərfləri σ , π , δ ilə işarə edilir. Orbitalların qapanmasını təsvir edərkən elektronların dalğa funksiyalarının işarələri nəzərə alınmalıdır. Qapanma sahəsində yalnız işarələri eyni olan orbitallar qapanırlar. Bu hal dalğa funksiyasının mütləq qiymətinin böyüklüyünə və müvafiq olaraq nüvələr arasında elektron sıxlığının artmasına uyğundur. Əgər qapanan dalğa funksiyalarının işarələri bir-birinin əksinə (+ və -) olarsa, onda qapanma sahəsində qovşaq müstəvisi yaranar. Qovşaq müstəvisində elektronun olma ehtimalı sıfıra yaxınlaşdığına görə kimyəvi rabitə əmələ gəlmir. Beləliklə, orbitalların qapanmasından istifadə etməklə rabitənin enerjisini xarakterizə etmək mümkündür.

Molekulda elektron sıxlığının paylanması yalnız qapanmanın növündən deyil, elektron cütünün fəzada yerləşməsin-

dən də asılıdır. İstiqamətlənmə kovalent rabitənin mühüm xassəsidir. Onun bu xassəsi molekulun həndəsi formasını (fəza quruluşunu) müəyyən etməyə imkan verir. İstiqamətlənmənin səbəbi atom dalğa funksiyalarının θ və φ sferik bucaqlarından asılı olmasıdır.

Elektron buludlarının maksimum qapanması əmələ gələn ümumi elektron buludunun atom nüvələrinin mərkəzindən keçən oxla simmetrik olduğu halda mümkündür. Elektron buludlarının qapanmanı təmin edən əlverişli vəziyyəti kimyəvi rabitənin istiqamətini müəyyən edir. Ümumi elektron buludu atom nüvələrini birləşdirən oxla münasibətdə silindrik simmetriyaya malik olan rabitə σ - rabitə adlanır. σ - rabitə əmələ gələrkən elektronların dalğa funksiyaları nüvələri birləşdirən düz xətt boyunca qapanır. Belə halda rabitənin simmetriya oxu nüvələri birləşdirən xəttin üzərində yerləşir. σ - rabitə ilə birləşən atomlar oxun ətrafında fırlandıqda rabitə qırılmaz.

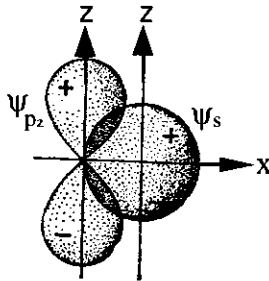


Şəkil 23. σ -rabitə əmələ gələrkən orbitalların qapanması.

Siqma rabitə iki s (s-s), iki p (p-p), bir s və bir p (s-p), bir s və bir d (s-d), bir p və bir d (p-d), iki d (d-d) orbitalları arasında yaranır. Məlumdur ki, hər bir atomun çoxlu sayda orbitalları olur. Onlardan hansının başqa atomun orbitalları ilə qarşılıqlı təsirdə olması aşağıdakı şərtlərə görə müəyyən edilir:

- 1) atom orbitallarının fəzada ölçüsü kifayət qədər olmalıdır;
- 2) qapanan orbitalların enerjisi bir-birindən kəskin fərqlənməməlidir;
- 3) rabitəyaradan orbitallar molekulda rabitə oxuna münasibətdə eyni simmetriyaya malik olmalıdırlar.

Qarşılıqlı təsirdə olan orbitallar göstərilən şərtlərə uyğun olmadıqda kimyəvi rabitə yaranmır. 24-cü şəkildə A və B atomlarının müxtəlif simmetriyaya malik olan orbitallarının ($\psi_{A,s}$ və ψ_{B,p_z}) qarşılıqlı təsirinin sxemi verilmişdir. Koordinat müstəvisinin üstündə s- və p-orbitallarının qapanan hissələrinin işarələri eynidir (+,+), müstəvinin altında isə müxtəlifdir (+,-). İşarələr müxtəlif olduqda mənfi qapanma yaranır. Şəkildən görüldüyü kimi $\psi_{A,s}$ və ψ_{B,p_z} funksiyalarının qapanmasından qiymətçə bərabər, lakin işarəcə müxtəlif olan iki toplanan alınır. Onlar bir-birini söndürdükləri üçün ümumi qapanma sıfır bərabər olur. Buna görə də s-orbitalının p_z -orbitalı ilə qapanmasından rabitə yarana bilməz.



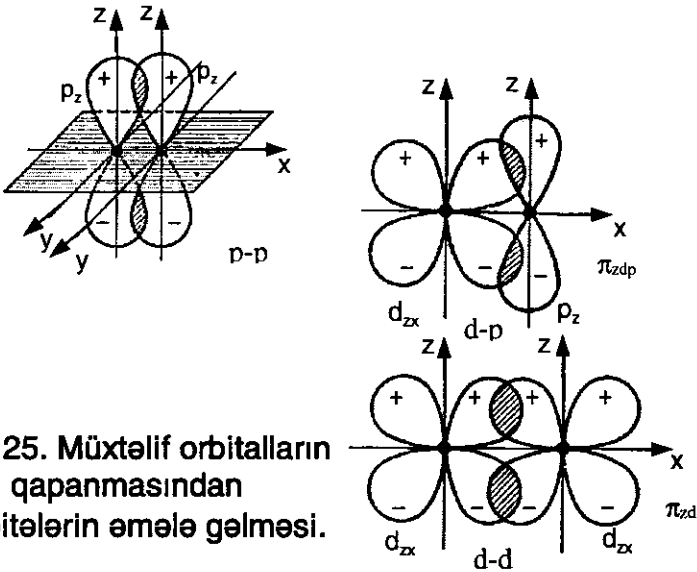
Şəkil 24. Müxtəlif simmetriyalı atom orbitallarının qarşılıqlı təsiri.

Buradan aydın olur ki, siqma rabitəni rabitə oxundan keçən qovşaq müstəvisi olmayan atom orbitalları əmələ gətirə bilər. Siqma rabitə ox simmetriyasına malik olur. İki atom arasında yalnız bir siqma rabitənin yaranması mümkündür. Əgər ikinci siqma rabitə yaranmış olarsa, onda hər iki rabitənin elektron cütləri fəzanın eyni sahəsində yerləşməlidir. Lakin eyni adlı yükə malik olan elektron cütlərinin bir-birini güclü itələməsi buna imkan vermir. Siqma rabitə ox simmetriyasına malik olduğuna görə atomlardan birinin rabitə xətti ətrafında dönməsi

hər hansı dəyişiklik yaratmır. Buna görə də atomların birqat rabitə ətrafında sərbəst fırlanması mümkündür.

Elə molekullar da vardır ki, onlarda iki atom arasında bir siqma rabitədən başqa π - və δ -rabitələr də olur. Belə hallarda atomlar bir-biri ilə ikiqat və ya üçqat rabitələrlə birləşirlər.

Rabitə oxundan bir qovşaq müstəvisi keçən kimyəvi rabitəyə π -rabitə deyilir. π -rabitə qarşılıqlı təsirdə olan atomların mərkəzlərini birləşdirən oxun hər iki tərəfində elektronların dalğa funksiyalarının qapanmasından əmələ gəlir. π -rabitənin yaranmasında s-orbitalları iştirak etmir. π -rabitələri iki p (p-p), d və p (d-p), iki d (d-d) orbitallarının qapanmasından yaranır (şəkil 25).



Şəkil 25. Müxtəlif orbitalların qapanmasından π -rabitələrin əmələ gəlməsi.

Molekulda π -rabitə σ -rabitənin elektronları tərəfindən zəif itələnir. Buna səbəb σ -rabitənin maksimum elektron sıxlığının π -rabitənin qovşaq müstəvisi sahəsində olmasıdır. σ -rabitədən fərqli olaraq iki atom arasında iki π -rabitənin əmələ gəlməsi mümkündür. Belə halda ikinci π -rabitənin elektron sıxlığı birinci π -rabitənin qovşaq müstəvisində, birinci π -rabitənin elektron sıxlığı isə ikinci π -rabitənin qovşaq müstə-

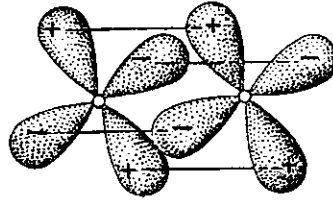
visində yerləşir. Beləliklə, rabitə oxundan keçən perpendikulyar müstəvilərdə yerləşən iki π -rabitənin elektronlarının bir-birini itələməsi zəif olur. Elektron sıxlığının yerləşməsi üçün əlavə qovşaq müstəvisi olmadığına görə iki atom arasında üçüncü π -rabitənin yaranması mümkün deyildir.

π -rabitə ox simmetriyasına malik olmadığına görə atomların rabitə xətti ətrafında dönməsi (90° döndükdə) rabitənin zəifləməsinə və ya π -rabitənin qırılmasına səbəb olur. Bu proses çoxlu miqdarda enerji tələb etdiyinə görə atomların rabitə xətti ətrafında sərbəst fırlanması mümkün deyil.

π -rabitə σ -siqma rabitə ilə müqayisədə zəif rabitədir. Məsələn, birqat (σ)C-C rabitənin enerjisi 331 kC/mol, ikiqat ($\sigma+\pi$) C=C rabitənin enerjisi 587 kC/mol, üçqat ($\sigma+2\pi$) C \equiv C rabitənin enerjisi 821 kC/moludur. Etiləndə π -rabitənin enerjisi $587-331=256$ kC/mol, asetiləndə isə $(821-331):2=245$ kC/mol-a bərabərdir. Bu birləşmələrdə π -rabitənin enerjisi σ -rabitənin enerjisindən müvafiq olaraq $331-256=75$ kC/mol və $331-245=86$ kC/mol azdır. Buna görə də molekulda π -rabitənin qırılması və başqa atomlarla yeni siqma rabitənin əmələ gəlməsi energetik baxımdan əlverişlidir. π -rabitəli birləşmələr yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olmalarına görə fərqlənirlər.

d-orbitallarının elektron buludunun forması mürəkkəb olduğuna görə onlar σ - və π -rabitələrdən başqa δ -(delta) rabitə də əmələ gətirirlər. Dörd ləçəkli iki d-atom orbitallarının bir ləçəyinin qapanmasından σ -rabitə (şəkil 23), iki ləçəyinin qapanmasından π -rabitə (şəkil 25), ləçəklərin dördünün də qapanmasından δ -rabitə əmələ gəlir (şəkil 26). f-orbitallarının qapanma üsulları daha mürəkkəbdir.

Rabitə xəttindən iki qovşaq müstəvisi keçən kimyəvi rabitəyə δ -rabitə deyilir. δ -rabitəni iki qovşaq müstəvisi olan d-orbitalları əmələ gətirirlər. δ -rabitələri qovşaq müstəvilərinə münasibətdə simmetrikdirlər. Beləliklə, bir δ -rabitənin elektron buludu digərinin qovşaq müstəvisində yerləşir və əksinə.



Şəkil 26. d-orbitallarının qapanmasından δ -rabitənin əmələ gəlməsi.

Üçüncü δ -rabitə yarana bilməz. δ -rabitənin əmələ gəlməsi atomlar arasında rabitələrin sayının artmasına səbəb olur. Məsələn, $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ionunda renium atomları arasında bir σ -, iki π - və bir δ -rabitədən ibarət olan dördqat rabitə mövcuddur. Göstərilən ion klasterlərə aiddir. Klasterlər tərkibində bir-biri ilə birbaşa birləşən iki və daha çox metal atomları olan birləşmələrdir. Molekulda iki atom arasında rabitənin sayı rabitənin enerjisi və uzunluğuna görə təyin edilir. Rabitənin sayı artdıqca atomlar arasında məsafə kiçilir. Məsələn, rabitənin sayından asılı olaraq karbon atomları arasında rabitənin uzunluğunun orta qiyməti aşağıdakı kimi dəyişir:

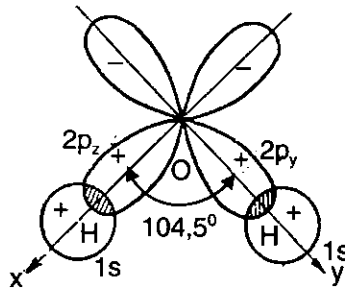
$$d(\text{C-C})=0,154 \text{ nm}, d(\text{C=C})=0,134 \text{ nm}, d(\text{C}\equiv\text{C})=0,120 \text{ nm}.$$

Bu məlumatlar göstərir ki, birinci π -rabitə yarandıqda rabitə 0,020 nm qısalar, ikincisi yarandıqda isə qısalma 0,014 nm olur. Ümumi qaydaya görə rabitənin uzunluğuna ikinci π -rabitənin təsiri birinci π -rabitə ilə müqayisədə zəif olur. Beləliklə, rabitənin uzunluğunun təcrübədə tapılmış qiymətinə görə iki atom arasında rabitənin sayını təyin etmək mümkündür.

Kovalent rabitənin istiqamətlənməsi molekulun fəza quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir. Molekulda atomların fəzada yerləşməsi əsasən σ -rabitədən asılıdır. Atomun əmələ gətirdiyi siqma rabitələrin istiqaməti onun valent bucağını müəyyən edir. Kimyəvi rabitə əmələ gətirən atomların nüvələrindən xəyali keçirilmiş xətlər arasında qalan bucağa valent

bucağı deyilir (şəkil 27). Valent bucağının qiyməti atomların növündən və rabitənin xarakterindən asılıdır.

Su molekulu oksigen atomunun xy koordinat oxları istiqamətində bir-birinə 90° -li bucaq altında perpendikulyar yerləşən qoşalaşmamış iki p-elektron buludlarının iki hidrogen atomunun 1s-orbitalları ilə qapanmasından əmələ gəlir (şəkil 27). Su molekulunda iki O-H rabitələri arasındakı bucağın qiyməti nəzəri olaraq p-orbitallarının istiqamətinə görə təyin olunur. Lakin su molekulunun quruluşunun təcrübi üsullarla öyrənilməsi göstərmişdir ki, rabitə bucağının qiyməti 90° deyil, $104,5^\circ$ -yə bərabərdir. Nəzəriyyə ilə təcrübə arasında bu uyğunsuzluğu doğuran səbəblərdən birincisi O-H rabitələrinin polyarlılığıdır. Rabitəyaradan elektron cütlərinin qismən oksigene doğru çəkilməsi nəticəsində müsbət yüklənmiş hidrogen atomlarının bir-birini itələməsi valent bucağının genişlənməsinə səbəb olur. Lakin nəzəri hesablamalara görə su molekulunda atomların bir-birini itələməsi rabitə bucağını yalnız $\sim 95^\circ$ -yə qədər böyüdə bilər. Rabitə bucağının böyüməsinin mühüm səbəblərindən biri də O-H rabitələrinin əmələ gəlməsində yalnız p-elektronlarının deyil, 2s-elektronlarının da iştirak etməsidir (4.7 və 4.8).

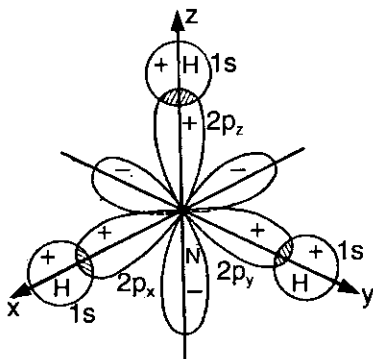


Şəkil 27. Su molekulunda rabitələrin oksigenin 2p-orbitallarının iştirakı ilə əmələ gəlməsi.

VI A qrupunun digər elementlərinin (S, Se, Te) atom radiuslarının böyüklüyü və E-H rabitələrinin polyarlıqlarının zəifliyi ilə əlaqədar olaraq onların hidrogenli birləşmələrində

(H_2S , H_2Se , H_2Te) rabitə bucağının qiyməti 90° -yə yaxın olur: $\angle HSH=92,2^\circ$, $\angle HSeH=91^\circ$, $\angle HTeH=88,5^\circ$.

Ammonyak molekulu azot atomunun üç qoşalaşmamış valent elektronlarının yerləşdiyi p-orbitallarının hidrogen atomlarının 1s-orbitalları ilə qapanmasından əmələ gəlir (şəkil 28). Molekulda N-H rabitələri arasındakı bucaq p-orbitallarının yerləşməsinə uyğun olaraq 90° olmalıdır. Lakin rabitələr arasında valent bucağının həqiqi qiyməti $107,3^\circ$ -dir. Ammonyak molekulunda valent bucağının genişlənməsinin səbəbləri su molekulunda olduğu kimidir. V A qrupu elementlərinin hidrogenli birləşmələrində ($NH_3 \rightarrow PH_3 \rightarrow AsH_3 \rightarrow SbH_3$) valent bucağının qiymətləri göstərilən ardıcılığa müvafiq olaraq azalır $107,3 \rightarrow 93,3 \rightarrow 91,8 \rightarrow 91,3$. Valent bucağının müxtəlif səbəblərdən genişlənməsi bir çox başqa molekularda da müşahidə edilir.



Şəkil 28. Ammonyak molekulunda rabitələrin azot atomunun 2p-orbitallarının iştirakı ilə əmələ gəlməsi

4.7 ATOM ORBİTALLARININ HİBRİDLƏŞMƏSİ

Heytler və Londonun təklif etdikləri valent rabitələri üsulu çoxlu sayda molekulların fəza quruluşunu izah etməyə imkan verir. Lakin bir çox molekullarda, məsələn, H_2O , NH_3 , CH_4 və s. müxtəlif səbəblərdən valent bucağının genişlənməsini

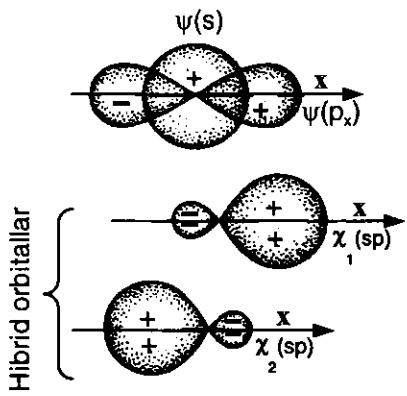
yalnız valent rabitələri üsulunun müddəalarına görə izah etmək mümkün olmur. Bu üsul atom və molekul sistemlərinin normal halını xarakterizə etdiyinə görə onu həyəcanlanmış sistemlərə tətbiq etdikdə vəziyyət daha da mürəkkəbləşir. Məsələn, IV A qrupu elementlərinin həyəcanlanmış halda birin- və üçü np-orbitallarında yerləşən dörd qoşalaşmamış valent elektronları olur. Onların hidridləri bu orbitalların hidrogen atomlarının 1s-orbitalları ilə qapanmasından əmələ gəlir. Valent rabitələri üsuluna görə $\text{CH}_4, \text{SiH}_4, \text{GeH}_4, \text{SnH}_4$ molekullarında üç s-p və bir s-s rabitələri yaranır. s-p rabitələri uzunluğuna və enerjilərinə görə bərabər olmaqla bir-birinə münasibətdə 90° -li bucaq altında yerləşməlidirlər. Dördüncü rabitə (s-s) sferik formaya malik olan s-orbitallarının qapanmasından əmələ gəldiyinə görə onun enerjisi, uzunluğu və yerləşməsi s-p rabitələrindən fərqlənməlidir. s-s rabitəsi s-p rabitələrinin hər hansı biri ilə 125° -li bucaq əmələ gətirməlidir. Lakin daha dəqiq fiziki üsulların köməyi ilə müəyyən olunmuşdur ki, IV A qrupu elementlərinin hidrogenli birləşmələri rabitə bucağı $109,5^\circ$ olan tetraedr quruluşuna malikdirlər. Bu birləşmələrdə E-H rabitələrinin uzunluğu və enerjisi bərabərdir. Təcrübi faktlar göstərmişdir ki, kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində atomun s,p,d-valent orbitalları iştirak etdiyi hallarda belə molekullarda rabitələrin parametrləri eyni olur. Bu və digər təcrübi faktları valent rabitələri üsulu əsasında izah etmək üçün L.Polinq, C.Sleyter və başqaları hibridləşmə nəzəriyyəsini təklif etmişlər. Bu nəzəriyyəyə görə kimyəvi rabitə yalnız atomun s, p- və ya d-orbitallarının ayrılıqda iştirakı ilə deyil, onların qarışmasından əmələ gələn hibrid orbitallardan da yaranır. Hibrid orbitalların əmələ gətirdiyi rabitə orbitalların ayrılıqda əmələ gətirdikləri rabitədən möhkəm olur.

Hibridləşmə zamanı atomun enerjisi və formasına görə fərqlənən müxtəlif orbitallarından enerjisi və forması eyni olan hibrid orbitallar yaranır (şəkil 29). Hibridləşmə atomun həyəcanlanması ilə əlaqədardır. Məsələn, həyəcanlanmış halda berillium atomunun bir s- və bir p- valent elektronları olur:



Məlumdur ki, s- və p-orbitalları eyni enerji səviyyəsində yerləşsələr də enerjilərinə görə fərqlənirlər. Bununla belə onların formaları da müxtəlifdir. Kimyəvi rabitə əmələ gələrkən həyəcanlanmış berillium atomunun bir s- və bir p-valent orbitalları qarışır və yenidən iki ekvivalent sp- «hibrid» orbitalları əmələ gəlir. Əmələ gələn hibrid orbitalların hər biri 50% s- və 50% p- xarakterli olur. Hibrid orbitalların sayı hibridləşmədə iştirak edən orbitalların sayına bərabərdir.

Hibrid orbitalların formasını hibridləşmədə iştirak edən orbitalların ψ -funksiyalarını riyazi üsulla toplamaqla təyin etmək mümkündür. 29-cu şəkildə s- və p- orbitalları və onların toplanmasından alınan hibrid orbitalların sxemləri verilmişdir. Məlum olduğu kimi fəzanın müxtəlif nöqtələrində elektron buludunun sıxlığı ψ^2 ilə xarakterizə olunur.



Şəkil 29. s- və p- orbitallarından iki sp-hibrid orbitalların əmələ gəlməsi

Şəkildən görüldüyü kimi p-orbitalının dalğa funksiyasının işarəsi koordinat başlanğıcından bir tərəfdə s-orbitalının dalğa funksiyasının işarəsi ilə eyni, digər tərəfdə isə onun əksinədir. Hibridləşmə prosesində eyni işarəli dalğa funksiyalarının toplanması nəticəsində nüvədən bir tərəfdə elektron sıxlığı çox, digər tərəfdə isə az olur. Hibrid orbitallar atom orbitallarının xətti kombinasiyasından yararır:

$$\psi_{s+p} = \psi_s + \psi_p \text{ toplanma}$$

$$\Psi_{s-p} = \Psi_s - \Psi_p \quad \text{çixılma}$$

Hibrid orbitalların asimmetrik forması başqa atomların elektron buludları ilə qapanmanın böyük olmasını təmin edir. Kimyəvi rabitə əmələ gələrkən hibrid elektron buludları nüvəyə münasibətdə ehtə yerləşirlər ki, onlar arasındakı bucaq maksimum qapanmaya uyğun olsun.

Hibridləşmə mərhələli prosesdir. Birinci mərhələdə atom həyəcanlanır, ikincidə həyəcanlanmış atomun valent orbitalları hibridləşir, üçüncüdə isə hibrid orbitalların iştirakı ilə kimyəvi rabitə yaranır. Birinci və ikinci mərhələlərin gedişinə sərf olunan enerji üçüncü mərhələdə ayrılan enerji ilə ödənilir. Hibrid orbitalların iştirakı ilə yaranan kimyəvi rabitədə ayrılan enerji hibridləşməmiş orbitallardan kimyəvi rabitə əmələ gələrkən ayrılan enerjiden dəfələrlə çox olur. Buna görə də orbitalların hibridləşməsi sistemin enerjisinin azalmasına və davamlı kimyəvi rabitənin yaranmasına səbəb olur. Hibridləşmə molekulda elektron sıxlığının simmetrik paylanmasını təmin etməklə qeyri-bərabər valent orbitallarının rabitənin uzunluğu, enerjisi və rabitə bucağına təsirini aradan götürür.

Atomun enerjisinə görə kəskin fərqlənməyən orbitalları hibridləşirlər. Bunlara tək elektronları olan valent orbitalları, elektronlarla tutulmayan və ya donor-akseptor rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edən valent elektron cütləri olan orbitallar aiddir. Hibridləşmədə yalnız xarici energetik səviyyənin s- və p- orbitalları, xarici və ya xaricdən əvvəldə yerləşən səviyyənin d-orbitalı iştirak edə bilər.

Atom orbitallarının hibridləşməsi onların enerji səviyyələri arasındakı fərqə görə xarakterizə olunur. Litium atomunda müxtəlif orbitalların enerji səviyyələri arasındakı fərqi vahid qəbul etməklə ($\Delta E=1$) dövr daxilində bir elementdən digərinə keçdikdə xarici təbəqənin s- və p- orbitalları üçün $\Delta E=E_p-E_s$ fərqi nisbi artması müəyyən edilmişdir:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,0	1,5	3,0	4,3	6,0	9,9	11,9	14,1

Bu məlumatlar göstərir ki, atom orbitallarının enerji fərqi böyüdükcə hibridləşmə zəifləyir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, dövri sistemin solunda yerləşən elementlərin atomlarında valent orbitallarının hibridləşməsi daha davamlı olmalıdır. Hibridləşmədə iştirak edən elektronların enerjisi yaxın olduqda onların fırlanma momentlərinin mübadiləsi gedir. Enerji fərqi böyük olan elektronların bir-birinə yaxınlaşma ehtimalı çox az olur. Məsələn, 1s-elektronu 2p-elektronu ilə hibridləşmədə iştirak edə bilməz. Ona görə ki, onların baş kvant ədədlərinin qiyməti müxtəlifdir və enerjilərinə görə kəskin fərqlənirlər.

Atom orbitallarının nüvədən məsafəsi onların hibridləşməsinə təsir edir. Hibridləşmədə kifayət qədər yüksək elektron sıxlığına malik olan atom orbitallarının iştirakı energetik baxımdan əlverişlidir. Lakin ağır atomlarda orbitalların nüvədən uzaq məsafədə yerləşməsi ilə əlaqədar olaraq elektron sıxlığı qapanma sahəsində davamlı rabitənin yaranmasını təmin edə bilmir. Buna görə də kimyəvi rabitə s-orbitalının elektron cütünün iştirakı olmadan yaranır.

$6s^26p^2$ -valent təbəqəsinə malik olan qurğuşunun xlorla əmələ gətirdiyi qurğuşun (II) xloridin ($PbCl_2$) qurğuşun (IV) xloridə ($PbCl_4$) nisbətən davamlı olması faktı yuxarıda deyilənləri təsdiq edir.

Kiçik dövrlərin elementlərinin atomlarında kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində əsasən s- və p- orbitalları iştirak edir. Bu elementlərin atomlarında hibridləşmə daha davamlı olur. Nüvənin yükü artdıqca d-orbitallarının kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak etmək imkanı yaranır. Ağır elementlərin atomlarında d-orbitallarının enerjisi bir çox hallarda s- və p- orbitallarının enerjisinə yaxın olur. Belə şəraitdə s-, p-, d-orbitallarının qarışmasından hibrid orbitallar yaranır. Bu elementlərdə hibrid orbitalların əmələ gəlməsində $(n-1)d$, ns , np -orbitalları iştirak edir ($n \geq 4$). d-orbitalları tam dolmayan keçid elementləri üçün sp^3d^2 -hibridləşməsi əmələ gətirmək xarakterikdir.

Orbitalların hibridləşməsi yalnız kimyəvi rabitənin yaranması prosesində deyil, həmçinin atomun özündə də yara-

na bilər. Çoxelektronlu atomlarda elektronlararası qarşılıqlı təsirlər nəticəsində ikinci kvant ədədi sabit olmur, elektron buludu qonşu orbitallarla hibridləşir. Kimyəvi rabitə əmələ gələrkən hibrid hallardan birinin stabilləşmə ehtimalı daha böyük olur.

sp – hibridləşməsi. Berillium atomunda sp-hibrid orbitallarının əmələ gəlməsinin izahı əvvəldə verilmişdir. sp-hibridləşməsi həyəcanlanmış atomun ns^2 -elektronlarından birinin np-orbitalına keçməsi ilə əlaqədardır. s- və p-orbitallarının dalğa funksiyalarının kombinasiyasından əmələ gələn hibrid orbitalların dalğa funksiyası ümumi halda aşağıdakı kimi göstərilir:

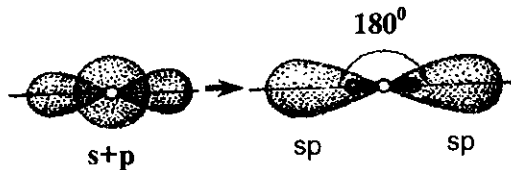
$$X=N[\psi_1(s)+k[\psi_2(p)] \quad (IV.13)$$

Burada x (iks) - hibrid orbitalların dalğa funksiyası, N-normallaşdırıcı vuruq, k-əmsəldir. İki sp- hibrid orbitallarında s- və p- orbitallarının hər birinin payı $\frac{1}{2}$ -ə bərabərdir. Fəzanın müxtəlif nöqtəsində elektronun olma ehtimalının dalğa funksiyasının kvadratı ilə müəyyən olunduğunu nəzərə alsaq, sp-hibrid orbitalı üçün $N=\sqrt{1/2}$, $k=1$ olar. Bu qiymətləri IV.13 tənliyində yazsaq, sp-hibrid orbitallarının dalğa funksiyasını alarıq:

$$X= \sqrt{1/2} [\psi_1(s)\pm \psi_2(p)] \quad (IV.14)$$

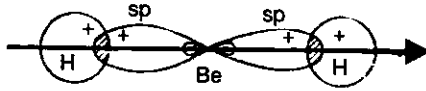
Bu ifadə sp-hibridləşməsi olan molekularda qapanmanın tamlığını, rabitənin uzunluğunu və enerjisini təyin etməyə imkan verir.

İki sp – hibrid orbitalları bir-birini itələməklə atomun nüvəsinə münasibətdə ehtə yerləşirlər ki, onlar arasındakı bucaq 180° olsun (şəkil 30).



Şəkil 30. İki sp-hibrid orbitalların fəzada yerləşməsi.

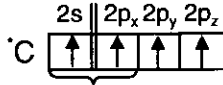
Hibrid orbitalların belə yerləşməsi başqa atomların elektron buludları ilə maksimum qapanmanı təmin edir. BeH_2 molekulu əmələ gələrkən berilliumun hibrid orbitalları iki hidrogen atomunun 1s-orbitalları ilə qapanır. BeH_2 və başqa MX_2 tərkibli molekullar xətti quruluşa malik olurlar. Belə molekullarda qarşılıqlı təsirdə olan atomların nüvələri bir düz xətt üzərində yerləşirlər (şəkil 31). M-ikinci qrupun metalı, X-halogen və ya hidrogen ola bilər. M-X rabitələri ekvivalentdirlər.



Şəkil 31. BeH_2 molekulunda rabitələrin əmələ gəlməsi

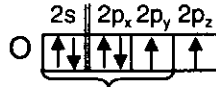
Karbon qazı və asetilenin xətti quruluşlu olması da karbon atomunda sp-hibridləşməsinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Karbon dioksidin əmələ gəlməsində karbon atomunun iki sp-hibrid orbitalı və hibridləşməmiş iki p-orbitalı iştirak edir:



sp – hibridləşmə

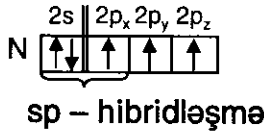
Oksigen atomlarında bir s- və iki p- orbitallarından üç sp^2 -hibrid orbitalları əmələ gəlir və hər birində bir hibridləşməmiş p-elektronu olur:



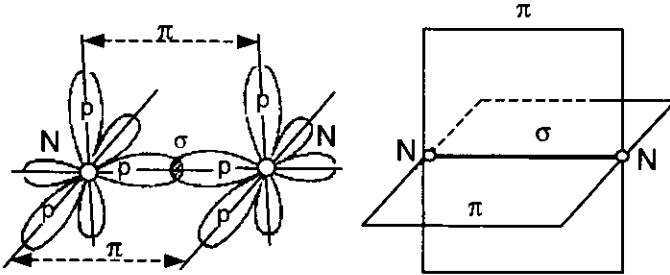
sp^2 – hibridləşmə

Karbon atomunun sp-hibrid orbitallarının oksigen atomlarının sp^2 -hibrid orbitalları ilə qapanmasından siqma rabitələr σ - sp-sp^2 , karbon və oksigen atomlarının hibridləşməmiş p-elektronlarının qapanmasından π -rabitələri yaranır. π -rabitələri bir-birinə perpendikulyar yerləşirlər.

İkiatomlu molekullarda sp-hibridləşməsinin olması təcrübədə təsdiq edilmişdir. Valent rabitələri üsuluna görə normal halda üç qoşalaşmamış valent elektronları olan azot atomları arasında bir σ_{p-p} və iki π_{p-p} rabitələri əmələ gəlməlidir. Lakin təcrübə məlumatları göstərir ki, σ_{p-p} rabitəsinin qırılmasına böyük miqdarda (543,40 kC/mol) enerji sərf olunur. Azot molekulu atoma dissosiasiya enerjisi 944,68 kC/mol'dur. Sadəcə σ_{p-p} rabitəsinin belə böyük enerji ilə xarakterizə olunması mümkün deyil. Müəyyən olunmuşdur ki, azot molekulu əmələ gələrkən azot atomlarında sp-hibridləşməsi yaranır:



Azot molekulu əmələ gəlməsində bir σ_{sp-sp} rabitəsi və iki π_{p-p} rabitələri iştirak edir. Sıqma rabitənin dissosiasiya enerjisinin böyük olması sp-hibridləşməsi ilə əlaqədardır. Sistemin minimum enerjisi ilə xarakterizə olunan π_{p-p} - rabitələri bir-birinə perpendikulyar yerləşirlər.



Şəkil 32. Azot molekulu σ - və π -rabitələrin əmələ gəlməsi

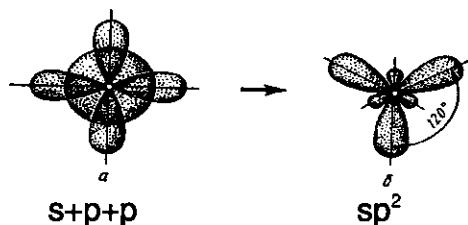
M_2 -tipli molekulların əmələ gəlməsində sp-hibridləşməsi iştirak edir. Li_2 molekulu sp-hibridləşməsi 2s və 2p – orbitallarından əmələ gəlir. sp-hibridləşməsi molekulu da

vamlılığını artırır. Qələvi – torpaq metallarının M_2 -tipli molekullarının əmələ gəlməsini sp -hibridləşməsinin iştirakı olmadan təsəvvür etmək mümkün deyil.

sp^2 -hibridləşməsi. Bir s və iki p -orbitallarının hibridləşməsindən bir müstəvidə bir-birinə nisbətən 120° bucaq altında yerləşən üç sp^2 -hibrid orbitalları əmələ gəlir (şəkil 33). Hibrid orbitalların dalğa funksiyaları ekvivalentdir. Onların hər biri $1/3$ s -xarakterli, $2/3$ p -xarakterlidir. sp^2 -hibrid orbitalları üçün $N = \sqrt{1/3}$, $k = \sqrt{2}$. sp^2 -hibrid orbitalının dalğa funksiyası aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$X = \sqrt{1/3} [\psi_1(s) \pm \sqrt{2} \psi_2(p)] \quad (IV. 15)$$

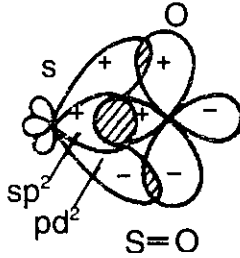
sp^2 -hibridləşməsi dövri sistemin III qrup elementlərinin atomları üçün xarakterikdir. Bu elementlərin atomları həyəcanlanmış halda $ns^1 np_x^1 np_y^1$ elektron formuluna malik olur. Bir s -və iki p -elektron buludlarının qarışması nəticəsində üç ekvivalent sp^2 -hibrid orbitallar əmələ gəlir. BF_3 , BCl_3 , AlF_3 , $AlCl_3$ və s. tərkibli molekullarda kimyəvi rabitə mərkəzi atomun sp^2 -hibrid orbitallarının halogen atomlarının p -orbitalları ilə qapanmasından yaranır. Hibrid orbitalların istiqamətlənməsinə uyğun olaraq halogen atomları bərabəryanlı üçbucağın təpələrində yerləşirlər.



Şəkil 33. sp^2 -hibrid orbitalların əmələ gəlməsinin sxemi

Karbon, azot, oksigen, kükürd və s. elementlərin atomları bir çox birləşmələrində (məsələn, CO_3^- anionu, C_2H_4 , C_6H_6 ,

NO_3^- anionu, O_3 , SO_2 , SO_3 və s.) sp^2 -hibridləşməsi halında olurlar. Kükürd trioksid molekulu əmələ gələrkən həyəcanlanmış kükürd atomunun valent elektronları s-, p-, d- orbitallarında paylanır ($3s^1, 3p^3, 3d^2$). Bir s- və iki p-orbitallarının hibridləşməsindən əmələ gələn üç sp^2 -orbitalları oksigen atomları ilə üç siqma rabitə əmələ gətirirlər. Kükürd atomunun bir p- və iki d-orbitallarının hibridləşməsindən əmələ gələn üç pd^2 -hibrid orbitalların oksigen atomlarının p-orbitalları ilə qapanmasından üç π -rabitə yaranır. Kükürd atomunun oksigen atomlarından biri ilə əmələ gətirdiyi siqma və pi-rabitə aşağıdakı kimi təsvir olunur (şəkil 34).



Şəkil 34. SO_3 molekulunda kükürd və oksigen atomları arasında σ - və π -rabitənin əmələ gəlməsinin sxemi.

SO_3 molekulunda bütün atomlar bir müstəvidə yerləşirlər və valent rabitələri arasında qalan bucaq 120° -dir.

sp^3 -hibridləşməsi. Atomun eyni enerji səviyyəsində bir s- və üç p-orbitallarından dörd ekvivalent sp^3 -hibrid orbitalları əmələ gəlir. Onların hər birinin $1/4$ -i s-xarakterli, $3/4$ -ü p-xarakterlidir. sp^3 -orbitalları bir-birinə nisbətən $109,5^\circ$ bucaq altında yerləşirlər. Onlar mərkəzində atomun nüvəsi yerləşən tetraedrin təpələrinə doğru yönəlmişlər (şəkil 35). sp^3 -orbitalları üçün $N=1/2, k=\sqrt{3}$. Hibrid orbitalların dalğa funksiyası ümumi halda aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$X = 1/2 [\psi_s \pm \sqrt{3} \psi_p] \quad (\text{IV. 16})$$

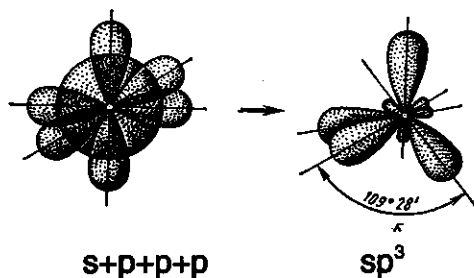
Bir s- və üç p- orbitallarının kombinasiyasından əmələ gələn dörd ekvivalent sp^3 -hibrid orbitalların dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi qurulur:

$$X_1 = \frac{1}{2} (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$X_2 = \frac{1}{2} (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

$$X_3 = \frac{1}{2} (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$X_4 = \frac{1}{2} (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$



Şəkil 35. sp^3 -hibrid orbitalların əmələ gəlməsinin sxemi.

Mərkəzi atomu sp^3 -hibridləşməsi halında olan molekullar geniş yayılmışlar. Belə molekullar həyəcanlanmış karbon atomu üçün daha çox xarakterikdir. Doymuş karbohidrogenlərdə hər bir karbon atomunun valent atom orbitalları ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) sp^3 -hibridləşməsi halında olur və dörd sigma rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edirlər. CH_4 , CF_4 , CCl_4 molekullarında karbon atomunun sp^3 -hibrid orbitalları hidrogen atomlarının $1s$, flüor və xlor atomlarının isə müvafiq olaraq $2p$ və $3p$ -orbitalları ilə qapanmışdır. Həyəcanlanmış halda sp^3 -hibridləşməsi əmələ gətirmək xassəsi IV A qrupunun digər elementlərinin atomlarına da aiddir. Bu elementlərin SiH_4 , GeH_4 , SiF_4 , $SiBr_4$, $GeCl_4$ və s. tərkibli birləşmələrində kimyəvi

rabitə sp^3 -hibridləşməsinin iştirakı ilə yaranır. Dövri sistemin başqa qruplarının elementlərinin də çoxlu sayda birləşmələrinin əmələ gəlməsində sp^3 -hibridləşməsi iştirak edir. Məsələn, BeF_4^{2-} , BH_4^- , BF_4^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , və s.

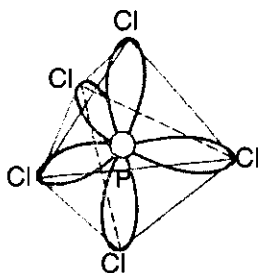
Hibridləşmə s- və p- orbitalları ilə məhdudlaşmır. Atomların d-orbitallarının hibridləşmədə iştirakı molekulların və ionların yeni quruluşlarının əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. d-orbitallarının iştirak etdiyi hibridləşmələr ağır elementlərin atomlarında daha çox müşahidə olunur. Keçid elementlərinin kompleks birləşmələrində kimyəvi rabitələr bir və daha çox d-orbitallarının iştirak etdiyi hibrid orbitallardan yaranır.

sd^3 -hibridləşməsi. Bir s- və üç d- orbitallarından dörd ekvivalent sd^3 -hibrid orbitallar əmələ gəlir. Onlar sp^3 -hibridləşməsində olduğu kimi nüvədən $109,5^\circ$ bucaq altında tetraedrin təpələrinə doğru yönəlirlər. sd^3 -orbitalların iştirak etdiyi molekullar və ionlar tetraedrik quruluşlu olurlar: $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, MnO_4^- , CrO_4^{2-} və s.

dsp^2 -hibridləşməsi. $(n-1)d$, bir s- və iki p-orbitallarından müstəvidə bir-birinə nisbətən 90° bucaq altında yerləşən dörd dsp^2 -hibrid orbitallar yaranır. Onların bir müstəvidə (XY) əmələ gətirdikləri ekvivalent rabitələr kvadratin təpələrinə yönəlir. Mərkəzi atomu dsp^2 -hibridləşməsi halında olan çoxlu sayda kompleks ionlar məlumdur. Məsələn, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ və s.

sp^3d -hibridləşməsi. Bir s-, üç p- və bir d-orbitalların dalğa funksiyalarının qarışmasından əmələ gələn hibrid orbitalların istiqaməti d-orbitalından asılı olur. dz^2 -orbitalı iştirak etdikdə əmələ gələn beş hibrid orbitallardan üçü XY müstəvisində nüvədən 120° bucaq altında bərabəryanlı üçbucağın təpələrinə, ikisi isə bu üçbucağın müstəvisinə perpendikulyar olmaqla əks tərəflərə yönəlir (şəkil 36). İki hibrid orbitalın əmələ gətirdiyi rabitələr birinci üç hibrid orbitalın rabitələrindən uzun olur. Bu hal sp^3d -orbitallarının qeyri-ekvivalent olduqlarını göstərir. Bu tip hibridləşmə fosfor, arsen və stibium atomları üçün xarakterikdir. Bu elementlərin atomları PCl_5 , $AsCl_5$, SbF_5 birləşmələrində sp^3d -hibridləşməsi halında olur.

lar. 36-cı şəkildə PCl_5 molekulunun quruluşu göstərilmişdir. PCl_5 -molekulunda fosforun beş sp^3d hibrid orbitalları fəzada elə istiqamətlənirlər ki, üçbucaqlı bipiramida əmələ gəlir. Xlor atomlarından üçü bərabəryanlı üçbucağın təpələrində yerləşirlər.



Şəkil 36. PCl_5 molekulunda sp^3d - hibrid orbitalların istiqamətlənməsi

sp^3d -hibridləşməsində $\text{dx}^2\text{-y}^2$ -atom orbitalları iştirak etdikdə XY müstəvisində orbitalların sayı artır və nəticədə 90° bucaq altında kvadratin təpələrinə istiqamətlənmiş dörd sp^3d -hibrid orbitalları əmələ gəlir. Beşinci sp^3d hibrid orbitalı z oxu boyunca yönəlir və əvvəlki dörd hibrid orbitallara qeyri-ekvivalent olan uzun rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edir.

d^2sp^3 -hibridləşməsi. İki $(n-1)\text{d}$, bir s- və üç p- orbitallarının kombinasiyasından altı d^2sp^3 -hibrid orbitalları yaranır. Bu tip hibridləşmə keçid elementləri üçün xarakterikdir. Hibrid orbitallar koordinat oxlarında yerləşərək fəzada düzgün oktaedr əmələ gətirirlər. Dördüncü dövrün d-elementlərinin (məsələn, Cr, Mn, Fe, Co) kompleks ionlarında oktaedrik quruluşun formalaşmasında iştirak edən d^2sp^3 -hibrid orbitalları 3d-, 4s- və 4p-orbitallarından əmələ gəlir. Bununla belə oktaedrik quruluş eyni enerji səviyyəsində yerləşən bir s-, üç p- və iki d-orbitallarının hibridləşməsindən də yaranır (sp^3d^2 -hibridləşməsi). Məsələn, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, SF_6 , H_5IO_6 ion və molekullarında kimyəvi rabitələr mərkəzi atomların (Al, S və I) sp^3d^2 -hibrid orbitallarından əmələ gəlir.

d-orbitallarının iştirakı ilə valent orbitallarının hibridləşməsinin daha mürəkkəb tipləri məlumdur. IF_7 molekulunda yod

atomunun bir s-, üç p- və üç d-orbitallarının hibridləşməsindən yeddi sp^3d^3 -orbitalları, $[TaF_8]^{3-}$ ionunda tantal atomunun dörd d-, bir s- və üç p- orbitallarının hibridləşməsindən səkkiz d^45p^3 – orbitalları əmələ gəlir.

Atomun ekvivalent hibrid orbitallar dəsti yalnız fəzada istiqamətlənmələrinə görə fərqlənirlər. Ekvivalent hibrid orbitalların eyni elementin atomları ilə əmələ gətirdikləri rabitələr ekvivalentdirlər. Məsələn, CH_4 molekulunda dörd sp^3 -hibrid orbitalların hidrogen atomları ilə əmələ gətirdikləri rabitələr eynidir. Lakin CH_3Cl molekulunda karbon atomunun sp^3 -hibrid orbitallarının ekvivalentliyi pozulur. Bunun səbəbi karbon atomunun xlor atomu ilə hidrogen atomlarına nisbətən daha davamlı rabitə əmələ gətirməsidir. Təcrübədə H-C-H və H-C-Cl rabitələri arasındakı bucaqların bərabər olmadığı təsdiq edilmişdir. Lakin bu bucaqların hamısı 109° -yə yaxındır.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi hibridləşmədə iştirak edən d-orbitallarından asılı olaraq atomda ekvivalent və qeyri-ekvivalent orbitallar dəsti əmələ gəlir (PCl_5 , IF_7). IF_7 molekulunda sp^3d^3 -orbitalların hamısının flüor atomlarının p-orbitalları ilə qapanmasına baxmayaraq, onlardan beşi ekvivalentdir və XY müstəvisində 72° bucaq altında yerləşirlər. Hibrid orbitalların ikisi isə z oxu boyunca istiqamətlənir və daha uzun rabitələr əmələ gətirirlər.

Hibridləşmənin xarakteri rabitənin uzunluğuna və enerjisinə görə müəyyən olunur. Əgər litium molekulunda (Li_2) siqma rabitə yalnız s-orbitallarının qapanmasından yaranmış olarsa, onda nüvələrarası məsafə $2,775 \text{ \AA}$ olar. Lakin təcrübədə bu məsafənin $2,672 \text{ \AA}$, yəni $0,103 \text{ \AA}$ az olduğu müşahidə edilmişdir. Bu məlumat rabitənin $14,7$ faizinin p-xarakterli olmasını göstərir. s-elementlərinin ikiatomlu molekullarında sp -hibridləşməsinin olması haqqında əvvəldə məlumat verilmişdir. Göründüyü kimi s-elementlərində p-orbitallarının iştirakı rabitənin qısalmasına və ona uyğun olaraq möhkəmlənməsinə səbəb olur. Dövri sistemin III-VII qruplarının p-elementlərində bunun əksinə hal müşahidə olunur, yəni rabitənin uzunluğu və möhkəmliyi hibrid orbitalların s-xarakterindən asılı olur.

Məsələn, karbon atomunun əmələ gətirdiyi rabitələrdə sp^3 -hibridləşməsinin 25%-i, sp^2 -hibridləşməsinin 33%-i, sp -hibridləşməsinin 50%-i s-xarakterlidir. Buna uyğun olaraq Csp^3 - Csp^3 - rabitəsinin uzunluğu 1,54 Å, Csp^2 - Csp^2 - rabitəsinin uzunluğu 1,47 Å, Csp - Csp - rabitəsinin uzunluğu isə 1,38 Å-dir. Buradan görünür ki, $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ hibridləşməsi sırasında C-C rabitəsi qısalır və rabitə enerjisi müvafiq olaraq artır: 346 kC/mol, 383 kC/mol, 433 kC/mol.

İkiqat və üçqat rabitəli birləşmələrdə (məsələn, C_2H_4 , C_2H_2) yaranan π - rabitə atomları bir-birinə yaxınlaşdırır və rabitənin möhkəmliyini artırır. İkinci π - rabitənin nüvələrarası məsafəyə təsiri birinciyə nisbətən zəif olur.

4.8. QEYRİ-ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN STEREOKİMYASI

Stereokimya müasir kimya elminin inkişaf etmiş sahələrindən biri olub molekulların fəza quruluşunu öyrənir. Stereokimya haqqında ilk təsəvvürlər üzvi birləşmələrin öyrənilməsi nəticəsində yaranmış və inkişaf etmişdir. Belə ki, 1874-cü ildə Hollandiya alimi Vant-Hoff və Fransa alimi Le-Bel dördvalentli karbon atomunun tetraedr konfigurasiyasına malik olmasına dair fərziyyəni təklif etməklə molekulların fəza quruluşu haqqında təsəvvürlərin əsasını qoymuşlar. Qeyri-üzvi birləşmələrin stereokimyası İsveç alimi Alfred Vernerin 1893-cü ildə verdiyi koordinasiya nəzəriyyəsinə əsaslanır. Bu nəzəriyyəyə görə atomun əsas və əlavə valentlik qüvvələri formasında təzahür edən kimyəvi hərisliyi fəzanın bütün istiqamətlərində təsir göstərir, nəticədə hər bir atom özünün atom və ya atom qrupları ilə bərabər əhatə olunmasına çalışır. Üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşu haqqında fərziyyələr müasir üsulların köməyi ilə təsdiq edilmişdir.

Molekulların fəza quruluşu rabitənin uzunluğu və valent bucağına görə təyin olunur. Bu faktorlar molekulda atomların növündən, yerləşməsindən və rabitənin xarakterindən asılı olur. Müasir fiziki üsulların köməyi ilə çoxlu sayda molekulla-

rın fəza quruluşu öyrənilmiş, onların əmələ gəlməsinin ümumi qanunauyğunluqları aşkar edilmişdir. Kvant mexanikasının nəzəriyyə və tətbiqat üsullarının tətbiqi sayəsində qeyri-üzvi birləşmələrin stereokimyası sürətlə inkişaf edir.

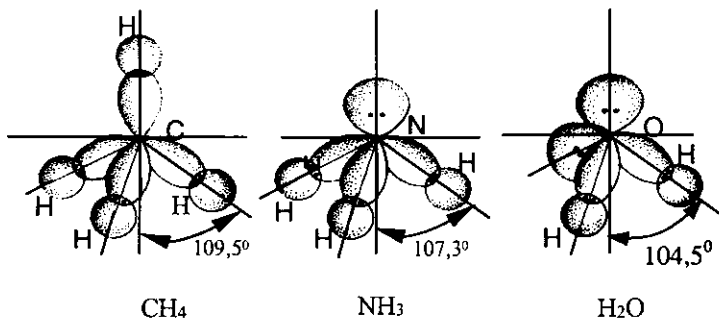
Maddənin fiziki və kimyəvi xassələri molekulların fəza quruluşundan asılı olur. Molekulların fəza quruluşunun hibridləşmə nəzəriyyəsinə əsasən izahı hibridləşmənin növü ilə molekulda atomların yerləşməsi arasında əlaqə yaratmağa imkan vermişdir. Məlum olmuşdur ki, sp-hibridləşməsi xətti, sp²-üçbucaq, sp³-tetraedr, dsp²-kvadrat, sp³d- üçbucaq bipiramida, d²sp³- və sp³d² oktaedr quruluşlu molekullar əmələ gətirirlər. Mərkəzi atomun ekvivalent hibrid orbitalları arasında qalan bucaq molekulun simmetriyasına uyğun olur. Hibrid orbitalların istiqamətlərinə görə molekulun həndəsi formasının təsviri alınır.

Orbitalların hibridləşməsi ilə molekulların quruluşu arasında əlaqə nəzəri və praktik əhəmiyyət kəsb edir. Lakin hibridləşmə haqqında klassik təsəvvürlər molekulun həqiqi quruluşunu müəyyən etməyə imkan vermir. Hibridləşmə nəzəriyyəsinə görə həyəcanlanmış atomun qoşalaşmamış valent elektronları hibridləşirlər. Bu qaydaya görə tərkibində rabitədə iştirak etməyən bir və ya bir neçə valent elektron cütü olan molekullarda (məsələn, NH₃, H₂O) valent bucağının 90°-dən kənara çıxmasının səbəbini izah etmək mümkün olmur (4.6 və 4.7).

İngilis alimi N.Sicvik və H.Pauell molekulda rabitələrin yerləşməsinə valent təbəqəsinin ümumiləşmiş (rabiteyaradan) və bölünməyən elektron cütlərinin ümumi sayı ilə əlaqələndirməklə müasir stereokimyayın nəzəri əsasını qoymuşlar (1940). 1950-ci ildən başlayaraq stereokimyay haqqında yeni nəzəriyyələr yaranmışdır. R.Qillespi, Lennard-Cons və başqaları stereokimyada bölünməyən elektron cütlərinin və Pauli prinsipinin təsirini nəzərə almağın zəruriliyini əsaslandırmışlar.

Stereokimyay haqqında Qillespi nəzəriyyəsi «Valent səviyyəsinin elektron cütlərinin itələnməsi» adlanır. Bu nəzə-

riyyəyə görə molekulda atomun stereokimyası birinci növbədə valent səviyyəsinin elektron cütlərinin bir-birini itələməsi ilə təyin olunur. Qillespiyə görə molekul və ya ionlarda mərkəzi atomun ümumiləşmiş və bölünməyən elektron cütləri fəzada mümkün qədər aralı yerləşirlər ki, onların bir-birini itələməsi minimum olsun. Bu modelin yaranmasının ehtimal olunan əsas səbəbləri elektronların fərqlənməməsi, Kulon qüvvələri və Pauli itələmə qüvvələrinin təsirləridir. Qillespi nəzəriyyəsi mahiyyətinə görə ümumiləşmiş və bölünməyən elektron cütlərinin tam hibridləşməsinə uyğun gəlir. Məsələn, ammoniyak molekulunda valent səviyyəsinin dörd elektron cütündən üçü hidrogen atomlarını azot atomu ilə birləşdirir, biri isə azot atomunun bölünməyən cütüdür. Qillespiyə görə elektron cütlərinin dördü də hibridləşmədə iştirak edir. Doğrudan da, ammoniyak molekulunda valent bucağının qiymətinin ($\angle \text{HNH} = 107,3^\circ$) p-orbitalları arasındakı bucağa (90°) nisbətən tetraedrin valent bucağına ($109,5^\circ$) yaxın olması azotun bölünməyən elektron cütünün valent bucağına təsir etdiyini göstərir. Ammoniyak molekulunda valent bucağının tetraedrik quruluşdan az fərqlənməsi ($109,5^\circ - 107,3^\circ = 2,2^\circ$) hibrid orbitalardan birində yerləşən bölünməyən elektron cütünün digər üç orbitala münasibətdə (şəkil 37.) qeyri-ekvivalent olması ilə əlaqədardır.



Şəkil 37. Bölünməyən elektron cütlərinin
molekulun fəza quruluşuna təsiri

Qillespi nezeriyyesine göre bölünməyən elektron cütünün qonşu elektron cütünə təsiri ümumiləşmiş elektron cütünün təsirinə nisbətən böyük olur. Bölünməyən elektron cütü yalnız müsbət yüklü nüvənin təsirinə məruz qaldığı üçün onun elektron sıxlığı mərkəzi atomda lokallaşır və daha geniş sahəni tutur. Ümumiləşmiş elektron cütünün sıxlığı iki nüvənin sahəsində paylanır və eyni zamanda mərkəzi atomda lokallaşmış bölünməyən elektron cütü tərəfindən güclü itələnir. Beləliklə, bölünməyən elektron cütünün təsiri nəticəsində molekulun valent bucağı kiçilir. Valent bucağının dəyişməsinə atomun ölçüsü də təsir göstərir. Mərkəzi atomun ölçüsü böyüdükcə, ümumiləşmiş elektron cütləri yerləşən orbitalların bir-birini itələməsi onların bölünməyən elektron cütləri tərəfindən itələnməsinə nisbətən dəfələrlə azalır. Buna görə də $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3$ sırasında E-H rabitələri arasında valent bucağı tədricən kiçilir və müvafiq olaraq $107,3^\circ$, $93,5^\circ$, 92° , 91° olur. Valent bucağının belə dəyişməsi hibridləşmənin zəifləməsinə uyğun gəlir. Atomun ölçüsü böyüdükcə s- və p-orbitallarının enerji fərqi artması onların hibridləşməsinə mane olur. Buna görə də ammoniak molekulunda əmələ gələn tam olmayan sp^3 -hibridləşməsi onun analoqlarında tədricən zəifləyir və nəticədə valent bucağının kiçilməsinə səbəb olur.

Mərkəzi atomda bölünməyən elektron cütünün sayı birdən çox olduqda rabitəyaradan elektron cütlərinin itələnməsi güclənir. Su molekulunda oksigen atomunun bölünməyən iki valent elektron cütünün təsiri nəticəsində valent bucağı $104,5$ dərəcəyə qədər kiçilir. Suyun analoqlarında (H_2S , H_2Se , H_2Te) yuxarıda göstərilən səbəblərdən E-H rabitələri arasında qalan valent bucağı müvafiq olaraq 92 , 91 , 90 dərəcəyə bərabər olur.

Əgər donor-akseptor rabitəsi nəticəsində bölünməyən elektron cütü rabitəyaradan cütə çevrilərsə, onda onun itələmə qüvvəsi molekulda rabitəyaradan digər elektron cütlərinin itələmə qüvvələri ilə eyni olar və rabitələr arasında bucaqlar

bərabərləşər. Məsələn, ammonyak molekulundan əmələ gələn NH_4^+ kationunda valent bucağı $109,5^\circ$ -dir. Bu onun tetraedr quruluşu olmasını göstərir.

Mərkəzi atomla birləşən atomun elektromənfiliyi böyük olduqda rabitəyaradan elektron cütünün itələmə qüvvəsi azalır. Elektron sıxlığının elektromənfiliyi böyük olan atoma doğru çəkilməsi valent bucağının kiçilməsi ilə nəticələnir. Məsələn, H_2O və NH_3 molekullarında hidrogen atomları flüor atomları ilə əvəz olunduqda əmələ gələn OF_2 və NF_3 molekullarında valent bucağı müvafiq olaraq $103,2^\circ$ və 102° olur.

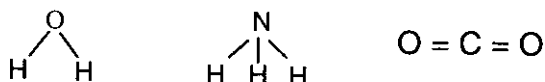
Qillespi nəzəriyyəsinə görə rabitənin ikiqat və ya üçqat olması molekulun və ionun fəza quruluşuna təsir etmir. Hibridləşmədə σ -rabitəyaradan və bölünməyən elektron cütləri iştirak etdiyi üçün molekul və ionun quruluşu onların sayından asılı olur. Lakin təcrübədə rabitənin ikiqat (və ya üçqat) olmasının stereokimyəvi effekti aşkar edilmişdir. Belə ki, əgər ikiqat və ya üçqat rabitə atomlararası məsafəyə (rabitənin uzunluğu) təsir edirsə, deməli dolayı yolla rabitə bucağına və nəhayət, molekulun fəza quruluşuna təsir edəcəkdir. Məsələn, POCl_3 molekulunda dörd σ -rabitə olduğuna görə rabitə bucağı $109,5^\circ$ olmalıdır, lakin rabitələrdən birinin ikiqat olması bu ehtimalı aradan götürür. İkiqat rabitənin elektron sıxlığı böyük olduğuna görə birqat rabitənin elektronlarını güclü itələyir, nəticədə ikiqat rabitə ilə birqat rabitə arasında valent bucağı genişlənir, birqat rabitələr arasında isə kiçilir ($\angle \text{ClPCl} = 102,5^\circ$).

Qillespi nəzəriyyəsi keçid elementlərinin komplekslərində π -dativ rabitənin müxtəlifliyini, metal-metal rabitələrini və çoxmərkəzli rabitələri nəzərə almadığına görə onlara tətbiq olunmur.

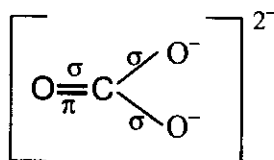
4.9. π -RABİTƏLƏRİN DELOKALLAŞMASI

Valent rabitələri üsuluna görə molekulda bütün kimyəvi rabitələr ikimərkəzli (iki nüvə arasında lokallaşmış) ikielektronlu

rabitələrin kombinasiyası kimi təsəvvür olunur. Molekulda ikimərkəzli ikielektronlu rabitələr əyani olaraq valent sxemi ilə göstərilir. Valent sxemi molekulun tərkibinə daxil olan atomların müəyyən qaydada birləşməsinin valent xətləri ilə təsviridir. Molekulların quruluşunun belə təsviri kimyada geniş tətbiq olunan quruluş formuluna oxşayır. Məsələn, su, ammonyak və karbon qazının valent sxemləri aşağıdakı kimi təsvir olunur:



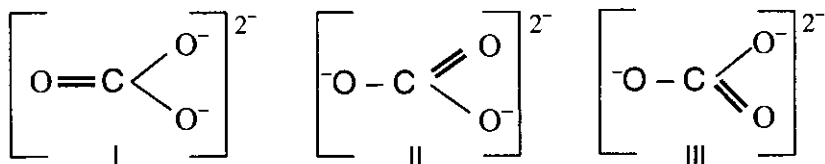
Valent sxemi çoxlu sayda molekulların xassələrini (rabitənin uzunluğu və enerjisi, rabitə bucağı və s.) kəmiyyət və keyfiyyətə təsvir etməyə imkan verir. Lakin elə hallar da məlumdur ki, çoxatomlu molekulun valent sxemi onun həqiqi xassəsini ifadə etmir. Məsələn, əmələgəlmə mexanizminə görə karbonat ionunun valent sxemi aşağıdakı kimi göstərilir:



Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, C-O rabitələri qiymətlərinə görə müxtəlif olmalıdır. Belə ki, C=O ikiqat rabitəsinin qısa, O-C=O bucağının isə 120° -dən böyük olduğunu təsəvvür etmək olar. Lakin təcrübə göstərir ki, CO_3^{2-} ionunda OCO bucaqları bərabərdir ($\angle \text{OCO} = 120^\circ$) və C-O rabitələrinin uzunluğu eynidir $d_{\text{CO}} = 0,129 \text{ nm}$.

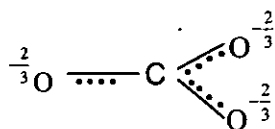
Molekulların quruluşunun öyrənilməsində ortaya çıxan belə ziddiyyətləri rezonans nəzəriyyəsinin köməyi ilə aradan qaldırmaq olur (4. 3). Müəyyən edilmişdir ki, mürəkkəb molekul və ionların quruluşunu bir valent sxemi ilə təsvir etmək mütləq deyil. Mümkün olan valent sxemləri dəsti onlar haqqında daha dəqiq məlumat almağa imkan verir. Karbonat ionu

π -elektron cütünün iki müəyyən atom arasında lokallaşmasına görə üç rezonans quruluşda ola bilər:



Bu quruluşların hər biri oktet qaydasına uyğundur. Onların üçü də eyni qiymətlidir. Əgər onlardan hər hansı biri «həqiqi» quruluş kimi qəbul edilərsə, onda karbonat ionunda iki birqat və bir ikiqat rabitə olmalıdır. Lakin belə halda C–O rabitələri bərabər ola bilməzlər. Buna görə də göstərilən quruluşların heç biri ayrılıqda karbonat ionunun həqiqi quruluşunu əks etdirmir.

Karbonat ionu və başqa mürəkkəb molekul və ionların həqiqi quruluşunun təsviri onların rezonans quruluşlarının valent sxemlərini bir-birinin üstünə qoymaqla alınır. Bu üsulla alınan təsvir rezonans quruluşlar arasında orta mövqə tutduğuna görə ona mezomer («mezos» yunanca «orta», «aralıq» deməkdir) quruluş deyilir. Mezomer quruluşa rezonans quruluşların hibridi kimi baxılır. Karbonat ionunun mezomer quruluşu aşağıdakı kimi göstərilir:

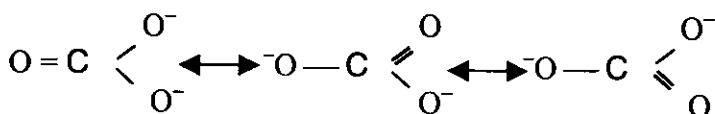


Bu quruluşda C–O rabitələrinin bərabərliyi təmin olunur. Belə ki, π -elektron cütü iki atomla məhdudlaşmır, onun elektron buludu atomların dördünə də eyni dərəcədə aid olur. Bu proses π -rabitənin delokallaşması adlanır. Quruluş formullarında delokallaşmış rabitə bir-birinə yaxın nöqtələr və ya qırıq xətlərlə göstərilir.

Karbonat ionunda π -elektron cütünün delokallaşması nəticəsində yük (-2) oksigen atomları arasında bərabər paylanır. Delokallaşma C–O rabitələrini bərabərləşdirir. C–O

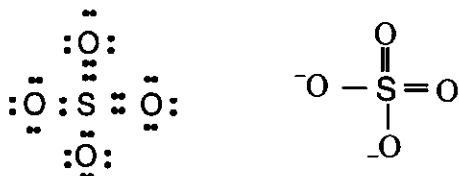
rabitəsinin uzunluğu (1,29 Å) birqat ($d_{C=O=1,43}$ Å) və ikiqat ($d_{C-O=1,22}$ Å) rabitələrin uzunluqları arasında orta mövqe tutur. Karbonat ionunda karbon və oksigen atomları arasında rabitənin sayı $1\frac{1}{3}$ olur. Karbonat ionunda π -rabitənin delokallaşması karbonat turşusunun duzlarının suda məhlullarında onun davamlılığını artırır.

Karbonat ionunun göstərilən təsviri onun quruluşu haqqında ətraflı məlumat almağa imkan verir. Lakin belə quruluşlarda elektronları saymaq mürəkkəbləşir. Buna görə də bir çox hallarda rezonans quruluşların aşağıdakı sxemindən istifadə edilir:



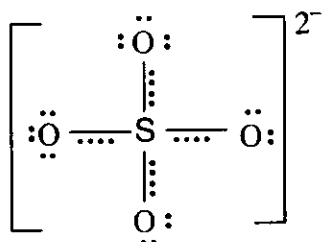
Sxemdə verilən \leftrightarrow işarəsi rezonans quruluşların bir-birinin üstünə qoyulmasının simvoludur. İkitərəfli ox müxtəlif quruluşların bir-birinə fasiləsiz keçidlərini deyil, onları bir-birinin üstünə qoyduqda molekul və ya ionun düzgün təsvirinin alındığını göstərir. Əvvəldə qeyd edildiyi kimi karbonat ionunun həqiqi quruluşu göstərilən rezonans quruluşların hibrididir (mezomer quruluşdur).

Valent rabitələri üsuluna görə sulfat ionunda (SO_4^{2-}) kükürd və oksigen atomları arasında iki ikiqat və iki birqat rabitə olmalıdır:

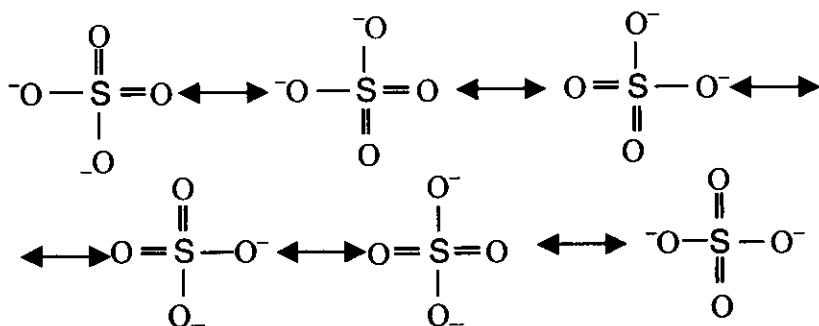


SO_4^{2-} -ionunun elektron formulunda mərkəzi atom kükürd 12 valent elektronu ilə əhatə olunmuşdur. SO_4^{2-} -ionunda elektron quruluşunun mürəkkəbliyi və ikiqat rabitələrin lokallaşmış xarakterinə görə belə nəticəyə gəlmək olar ki, SO-rabitələri bir-birindən fərqlənməlidir. Lakin təcrübədə kükürd-oksigen

rabitələrinin bərabər olduğu müəyyən edilmişdir. Təcrübi məlumata görə SO-rabitəsinin uzunluğu 1,49 Å-dir. Rabitənin xarakterini müəyyən etmək üçün onu birqat rabitənin uzunluğu ilə müqayisə etmək olar. Kükürd və oksigen atomları arasında birqat rabitənin uzunluğu onların radiusları cəminə (r_s+r_o) bərabərdir ($d_{s-o}=1,04+0,66=1,70$ Å). SO_4^{2-} -ionunda rabitələrin birqat rabitədən 0,21Å qısa olması ($1,70-1,49=0,21$ Å) π -rabitələrin delokallaşmasını göstərir:



Bu quruluş sulfat ionunun altı ekvivalent quruluşunun rezonans hibrididir:



Sulfat ionunun göstərilən quruluşu təcrübədə alınan nəticələrə uyğundur. Kükürdlə oksigen atomu arasında rabitənin sayı $1\frac{1}{2}$ -ə bərabərdir. Belə rabitə birqat rabitə ilə ikiqat rabitə arasında orta mövqə tutur ($d_{s-o}^{\text{ort}}=1,49\text{Å}$).

Delokallaşmış π -rabitə qoşulmuş rabitəli üzvi və qeyri-üzvi birləşmələr üçün xarakterikdir. Qoşulma anlayışı ilk rəqəmlərin molekulin tərkibində növbələşən birqat və ikiqat (və ya üçqat)

rabitələr olan üzvi birləşmələrə tətbiq edilmişdir. Öz aralarında birqat rabitə ilə birləşən atomların qonşu atomlarla ikiqat və ya üçqat rabitə əmələ gətirməsi prosesi ikiqat (və ya üçqat) rabitələrin qoşulması adlanır. Bu tip molekularda π -rabitələrin delokallaşması nəticəsində birqat rabitə möhkəmlənir və özünü ikiqat rabitə kimi aparır. Vinilxlorid, butadien, benzol və s. üzvi birləşmələrin xassələri onlarda delokallaşmış π -rabitənin olmasına görə izah olunur. Oksigenli turşuların əksəriyyətinin anionlarında π -rabitələrin delokallaşması onların fiziki və kimyəvi xassələrini müəyyən edən əsas faktorlardan biridir. Məsələn, xlorun oksigenli turşularının anionlarında oksidləşmə dərəcəsinə uyğun olaraq əmələ gələn π -rabitələrin delokallaşması nəticəsində $\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$ sırasında nüvələrarası məsafə kiçilir və ClO rabitələrinin uzunluğu müvafiq olaraq 1,70 Å, 1,64 Å, 1,57 Å, 1,45 Å olur. Buna uyğun olaraq xlor və oksigen atomları arasında rabitə enerjisi artır. Göstərilən sıra üzrə (soldan sağa doğru) anionların davamlılığının artması ionlarda oksidləşdirici aktivliyin azalmasına səbəb olur.

4.10. MOLEKUL ORBİTALLARI NƏZƏRİYYƏSİ

Qeyri-üzvi və üzvi birləşmələrin öyrənilməsi göstərmişdir ki, kovalent rabitənin valent elektron cütünün qarşılıqlı təsirdə olan iki atom arasında lokallaşması ilə əmələ gəlməsi yeganə hal deyildir. Elə molekular mövcuddur ki, onlarda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində elektron cütləri deyil, tək elektronlar iştirak edir. İonlaşmış hidrogen molekulunun (H_2^+) mövcud olması birelektronlu kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsinin mümkünlüyünü göstərir. H_2^+ ionunda nüvələrarası məsafə 1,06 Å, rabitə enerjisinin 2,65 eV olması onun mövcud olduğunu təsdiq edir. Valent rabitələri əmələ gəlməmiş iki valent elektronu olan oksidləşməmiş iki valent elektronu olan oksidləşməmiş elektron olmamalıdır. Lakin

ri-
jəfə
uçqat)

maqnit xassəsinin öyrənilməsi nəticəsində oksigen molekulu-
lunda iki qoşalaşmamış elektronun olması aşkar edilmişdir.

Tərkibində qoşalaşmamış elektronu olan çoxlu sayda sərbəst radikallar (CH_3 , NH_2 və s.) və molekullar (NO , NO_2 , ClO_2 və s.) məlumdur. Bu kimi faktları valent rabitələri nəzəriyyəsi əsasında izah etmək mümkün olmur. Valent rabitələri nəzəriyyəsi π -rabitələrin delokallaşmasını da izah edə bilmir. Valent elektronlarının lokallaşması ideyası ilə metallar və metalloidlərin (qeyri-metalların) elektrikkeçiriciliyi anlayışı birbirinə ziddir. Əgər valent elektronları qonşu atomlar arasında lokallaşarsa, keçiricilik yarana bilməz. Lakin metalların birinci növ keçiricilər olması faktı valent elektronlarının lokallaşmadığını göstərir.

Hazırda molekullarda valent elektronlarının vəziyyətini xarakterizə edən müxtəlif nəzəriyyələr mövcuddur. Onlardan ən əhəmiyyətli molekul orbitalları nəzəriyyəsidir (MON). Bu nəzəriyyənin əsasını alman alimi Fridrix Hund və Amerika alimi Robert Malliken qoymuşlar. MON-ni Lennard-Cons, Rutan, Xyukkel və başqa alimlər inkişaf etdirmişlər. Molekulların quruluşunun öyrənilməsi göstərmişdir ki, qoşalaşmamış elektronların iştirakı ilə əmələ gələn kimyəvi rabitənin xarakterini, metalların və molekulların həyəcanlanmış hallarının xassələrini çoxmərkəzli molekul orbitallarının mövcud olması təsəvvürləri əsasında izah etmək mümkündür.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsinin əsas müddəaları aşağıdakılardır:

- 1.Molekulda atomların valent orbitallarından atomlar arasında kimyəvi rabitənin yaranmasında iştirak edən molekul orbitalları əmələ gəlir. Molekul orbitalı molekulda elektronun vəziyyətini xarakterizə edən birelektronlu dalğa funksiyasıdır. Molekul orbitallarının hər biri molekul kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Çoxelektronlu molekulun vəziyyəti molekul orbitalları cəminin vəziyyəti ilə təsvir edilir;
- 2.Molekulda hər bir elektron müəyyən dalğa funksiyası φ (f_i) ilə xarakterizə olunur. Yəni hər bir elektron müəyyən molekul orbitalında olur. Molekul orbitallarının hər biri

müəyyən enerjiyə malikdir. Atom orbitalından fərqli olaraq molekul orbitalı çoxmərkəzlidir. Elektron bir nüvənin sahəsində deyil, molekulun bütün nüvələrinin sahəsində olur. Molekul orbitallarında elektronların hərəkəti və yükün paylanması molekulu təşkil edən atom əsaslarının qüvvə sahələrinin cəmi ilə təyin edilir;

3. Kovalent rabitəni əmələ gətirən molekul orbitalının dalğa funksiyası ψ ayrı-ayrı elektronların dalğa funksiyalarının ϕ hasililə ifadə olunur:

$$\psi = \phi_1 \cdot \phi_2 \dots \phi_n \quad (\text{IV.17})$$

4. İki və daha çox atomdan ibarət olan molekul sistemində molekulyar enerji səviyyələri dəsti uyğun gəlir. Hər bir molekul üçün molekul orbitalları dəsti sonsuzdur. n sayda atom orbitallarından n sayda molekul orbitalları əmələ gəlir. Kvant nəzəriyyəsi hər bir molekulyar enerji səviyyəsinə uyğun gələn orbitalların sayına müəyyən məhdudiyyət qoyur. s -, p -, d -, f - və s . atom orbitallarından əmələ gələn molekul orbitalları müvafiq olaraq yunan hərfləri σ , π , δ , ϕ və s . ilə işarə edilir. Hər hansı molekulun molekul orbitalları sistemində dair məlumata (orbitalların tipi, enerjisi və s.) malik olmaqla onun elektron quruluşunu müəyyən etmək mümkündür. Molekul orbitallarında elektronların paylanması atom orbitallarında olduğu kimi minimum enerji prinsipi, Hund qaydası və Pauli prinsipinə görə müəyyən olunur.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsinin əsas ideyası elektron sıxlığının bütün molekulda delokallaşmasıdır. Bu ideya elektronun dalğa funksiyasına uyğundur. Əgər delokallaşmış molekulyar orbital əmələ gəlsə, onda elektron sıxlığı bütün atomlar arasında bərabər paylanır. Belə halda birqat ($C-C$) və ya ikiqat ($C=C$) rabitə anlayışı əhəmiyyətini itirir.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsinin müddəaları əsasında kimyəvi rabitəni xarakterizə etmək üçün müxtəlif hesablama üsullarından istifadə olunur. Bu üsullardan ən geniş tətbiq olunanı atom orbitallarının xətti kombinasiyası üsuludur (AOXK). AOXK-sı riyaziyyatdan yaxşı məlum olan iki tənliyin

toplanması və ya çıxılmasından üçüncü tənliyin alınmasıdır. Molekul orbitallarına atom orbitallarının xətti kombinasiyası kimi baxılır. Molekul orbitallarının dalğa funksiyası məlum olan atom orbitallarının dalğa funksiyalarına görə təyin olunur:

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + \dots + C_n\varphi_n \quad (\text{IV. 18})$$

Burada ψ -molekul orbitallarının dalğa funksiyası, $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ atom orbitallarının dalğa funksiyaları, C_1, C_2, \dots, C_n əmsallardır. Bu əmsallar molekul orbitallarının formalaşmasında atom orbitallarının iştirak edən hissələrini göstərir. Eyninüvəli ikiatomlu molekullarda əmsallar bərabər olur, müxtəlifnüvəli molekullarda isə fərqlənirlər.

İki atomdan ibarət olan molekulda molekul orbitallarının dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= C_1\varphi_A + C_2\varphi_B \\ \psi_2 &= C_3\varphi_A - C_4\varphi_B \end{aligned} \quad (\text{IV.19})$$

Burada φ_A və φ_B atom orbitallarıdır. Eyninüvəli ikiatomlu molekullarda $C_1 = C_2, C_3 = C_4$ olur. Müxtəlifnüvəli ikiatomlu molekullarda $C_1 > C_2, C_3 > C_4$ olması onu göstərir ki, birinci atomda elektron sıxlığı ikinci atoma nisbətən böyükdür. Bu yalnız birinci atomun elektromənfiliyinin ikinci atoma nisbətən böyük olduğu halda mümkündür. Buradan belə nəticə çıxır ki, molekul orbitallarının əmələ gəlməsində atom orbitallarının iştirakını göstərən əmsallar rəhbərlik kovalent və ya ion xarakterinin ölçüsüdür.

Atom orbitallarının xətti kombinasiyasından molekul orbitallarının əmələ gəlməsi üçün qarşılıqlı təsirdə olan atom orbitalları bir-birindən kəskin fərqlənməyən enerjiyə, rəhbərlik oxuna münasibətdə eyni simmetriyaya malik olmalı və maksimum qapanmalıdır.

İki eyni atomdan ibarət olan hidrogen molekulunda molekul orbitallarının atom orbitallarının xətti kombinasiyasından əmələ gəlməsinin prinsiplərini nəzərdən keçirək. Atomda elektron dalğasının (ψ) amplitudu qovşaq müstəvisini

keçdikdə işarəsini dəyişdiyinə görə qarşılıqlı təsirdə olan iki hidrogen atomunun (H_A və H_B) dalğa funksiyalarının (φ_A və φ_B) bir-birinin üstünə düşməsi və ya qapanmasının iki növü ola bilər. Elektron dalğa funksiyalarının bir-birinin üstünə düşməsini amplitudu $+\psi$ -dən $-\psi$ -yə qədər dəyişən və fazalar fərqi $n\pi$ olan durğun elektron dalğalarının interferensiyasına bənzətmək olar.

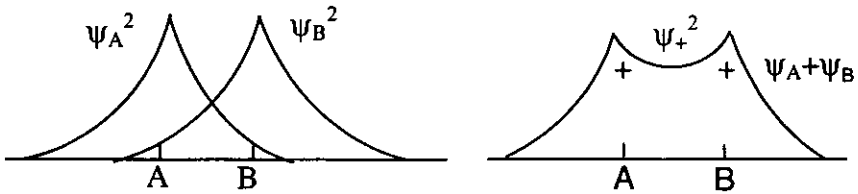
Amplitudlarının işarəsi eyni olan dalğaların toplanmasından amplitudu ψ_+ olan yeni dalğa əmələ gəlir (şəkil 38). Bu funksiya ψ_+ molekul orbitalını xarakterizə edir və aşağıda verilən ifadə ilə təyin olunur (IV.19 tənliyində ψ_+ -ə uyğundur):

$$\psi_+ = \varphi_A + \varphi_B \quad (IV.20)$$

Fəzanın müəyyən nöqtəsində elektronun olma ehtimalı dalğa funksiyasının kvadratına ψ^2 mütənasibdir. Buna uyğun olaraq molekul orbitalında elektron sıxlığının paylanması aşağıdakı tənliklə təyin olunmalıdır:

$$\psi_+^2 = (\varphi_A + \varphi_B)^2 = \varphi_A^2 + 2\varphi_A\varphi_B + \varphi_B^2 \quad (IV.21)$$

Bu bərabərliyin sağında birinci və üçüncü hədlər (φ_A^2 və φ_B^2) elektronun A və ya B atomunun nüvəsinə yaxın olduğunu göstərir. İkinci hədd $2\varphi_A\varphi_B$ atom dalğa funksiyalarının qapanması nəticəsində nüvələrarası fəzada elektron sıxlığının artmasını əks etdirir.



Şəkil 38. İki hidrogen atomunun 1s-dalğa funksiyalarının toplanmasından ψ_+ molekul dalğa funksiyasının əmələ gəlməsi.

ψ_+ -molekul orbitalının elektron sıxlığı yüksək olduğuna görə müsbət yüklü nüvələri cəzb edir və onlar arasında kimyəvi rabitə yaranır. Buna görə də, ψ_+ -orbitalına rabitəyaradan molekul orbitalı (RYMO) deyilir. RYMO-nın forması 40-cı şəkildə verilmişdir.

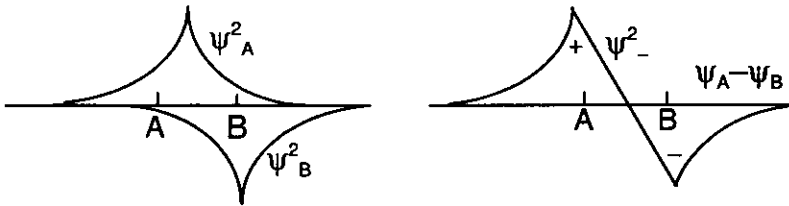
Amplitudlarının işarəsi müxtəlif olan dalğaların toplanmasından ψ_- molekul orbitalı əmələ gəlir (şəkil 39). Bu funksiya atom dalğa funksiyalarının çıxılmasına uyğun gəlir:

$$\psi_- = \varphi_A - \varphi_B \quad (IV.22)$$

ψ_- -molekul orbitalı əmələ gələrkən nüvələrarası fəzada elektron sıxlığı azalır. Elektron sıxlığı aşağıdakı tənliklə təyin olunur:

$$\psi_-^2 = (\varphi_A - \varphi_B)^2 = \varphi_A^2 - 2\varphi_A\varphi_B + \varphi_B^2 \quad (IV.23)$$

Tənlikdən məlum olur ki, nüvələrarası fəzada qovşaq müstəvisi yaranır. Qovşaq müstəvisində elektronun olma ehtimalı sıfıra bərabərdir. Elektron dalğası qovşaq müstəvisini keçdikdə işarəsini dəyişir (şəkil 39). Bu hal paralel spinli elektronların bir-birini itələməsinə uyğun gəlir. Belə halda kimyəvi rabitə yaranmır. Buna görə də ψ_- orbitalına rabitəzəiflədən molekul orbitalı (RZMO) deyilir. RZMO-nın forması 40-cı şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 39. İki hidrogen atomunun 1s- dalğa funksiyalarının çıxılmasından ψ_- - molekul dalğa funksiyasının əmələ gəlməsi

Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, atom orbitalları bir-birinin üzərinə düşdükdə əmələ gələn interferensiya effekti elektronun hərəkətinin dalğa xarakterli olması ilə, rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitallarına uyğun

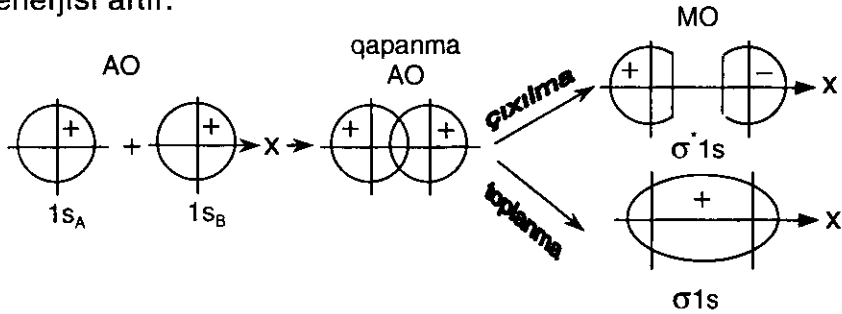
gələn iki müxtəlif molekulyar dalğa funksiyalarının (ψ_+ və ψ_-) yaranması isə elektron dalğalarının amplitudunun müxtəlif işarəli olması ilə əlaqədardır.

Molekul orbitalları enerjiləri bir-birinə bərabər və ya yaxın olan atom orbitallarından əmələ gəlir. Enerjiləri çox az olan daxili təbəqələr və yüksək enerjili boş orbitallar molekulyar orbitallarının əmələ gəlməsində iştirak etmirlər. Daxili orbitallar və onların elektronları müvafiq atomların nüvələrində lokallaşırlar.

Molekulun enerjisi elektron – elektron, nüvə-nüvə, elektron-nüvə qarşılıqlı təsirlərinin potensial və kinetik enerjilərinin cəmi ilə təyin olunur. Molekulda elektronların elektrostatik qarşılıqlı təsirləri iki nöqtəvi yükün qarşılıqlı təsiri kimi deyil, dalğa xarakterli olması molekulyar enerjisinin Şredinger tənliyi və başqa üsulların köməyi ilə öyrənilməsinə mürəkkəbləşdirir. Lakin Amerika alimi Klaus Ryudenberq molekulyar enerjisi haqqında daha dəqiq məlumat almağa imkan verən riyazi hesablamaya üsulu tapmağa nail olmuşdur. Ryudenberq müəyyən etmişdir ki, elektronların tam enerjisi 27,2 eV olan iki hidrogen atomu ($-13,6 \cdot 2 = -27,2$ eV) molekulyar birləşdikdə sistemin kinetik enerjisi 4 eV artır, potensial enerjisi isə 8 eV azalır. Beləliklə, H_2 molekulyarında elektronların tam enerjisi potensial enerjinin azalması hesabına 4 eV azalır. Bu enerji hidrogen molekulyarında kimyəvi rabitənin davamlılığını xarakterizə edir.

Ryudenberq molekulyar əmələ gətirən sistemin kinetik və potensial enerjisinin artması və ya azalmasına müxtəlif faktorların təsirini riyazi üsulla əsaslandırılmış və alınan məlumatlara görə molekulyar yekun enerjisini təyin etmişdir. Onun apardığı hesablamalarda dalğaların interferensiyası və molekulyar orbitalların modifikasiyası molekulyar enerjisinə təsir edən əsas faktorlar kimi götürülür. Müəyyən edilmişdir ki, hidrogen molekulyarında rabitəyaradan molekulyar orbital əmələ gələrkən elektron dalğalarının interferensiyası nəticəsində nüvələrarası fəzada elektron sıxlığının artması potensial enerjinin 1,5 eV yüksəlməsinə səbəb olur. Elektronlar iki

nüvə arasında ümumiləşdikdə mənsub olduqları nüvələrdən müəyyən qədər uzaqlaşır. Buna görə də onların potensial enerjisi artır.



Şəkil 40. 1s atom orbitallarından rabitəyaradan (σ) və rabi-təzəiflədən (σ^*) molekul orbitallarının əmələ gəlməsi.

Ryudenberqin hesablamalarına görə interferensiya prosesində kinetik enerji 7,5 eV azalır. İki nüvə arasında ümumiləşmiş elektronlardan hər biri molekulda izolə olunmuş atomda olduğuna nisbətən fəzanın daha böyük həcmində hərəkət etmək (delokallaşmaq) imkanına malik olur. Belə hal qeyri-müəyyənlik prinsipinə uyğun olaraq kinetik enerjinin azalması ilə nəticələnir. Kinetik enerjinin 7,5 eV azalması hidrogen molekulunun əmələ gəlməsinə şərait yaradır. Interferensiya prosesinin tam enerjisi potensial və kinetik enerjilərin cəminə bərabərdir: $1,5 + (-7,5) = -6,0$ eV.

Hidrogen molekulunun yekun enerjisinə təsir edən əsas faktorlardan biri də atomların kimyəvi qarşılıqlı təsiri prosesində enerjinin və orbitalların formasının dəyişməsidir (şəkil 40). Hidrogen molekulunda elektronlararası qarşılıqlı təsirlər nəticəsində 1s elektron buludlarının müəyyən qədər kiçilməsi elektronların kinetik enerjisinin 11,5 eV artmasına səbəb olur. Molekulda 1s elektron buludu qonşu atomun nüvəsinə doğru uzanmaqla sferik formasını itirir. Elektron buludlarının nüvələrlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində elektronların potensial enerjisi 9,5 eV azalır. Elektron buludlarının belə dəyişməsi onların modifikasiyası (şəklini dəyişmə) adlanır. Hidrogen

molekulunda modifikasiya prosesinin tam enerjisi 2,0 eV-dur: $11,5+(-9,5)=2,0$ eV.

Hidrogen molekulunda kinetik və potensial enerjinin yekun qiymətləri dalğaların interferensiyası və orbitalların modifikasiyası proseslərinin müvafiq enerji effektlərinə görə təyin olunur:

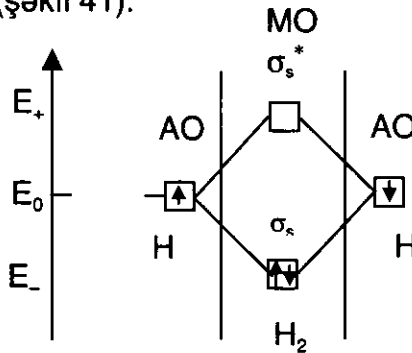
Kinetik enerji: $(-7,5)+11,5=4,0$ eV

Potensial enerji : $1,5+(-9,5) =-8,0$ eV

Buradan aydın olur ki, göstərilən faktorların təsirindən rabitəyaradan molekul orbitalının kinetik enerjisi 4 eV artır, potensial enerjisi isə 8 eV azalır. Buna görə də rabitəyaradan molekul orbitalının tam enerjisi iki sərbəst hidrogen atomunun 1s orbitallarının tam enerjisindən 4 eV az olur: $4+(-8)=-4$ eV. Bu onu göstərir ki, RYMO-ı əmələ gələrkən enerji ayrılır.

Nüvələrarası fəzada qovşaq müstəvisi olduqda atomlar yaxınlaşdıqca nüvələrin bir-birini itələməsi nəticəsində sistemin enerjisi tədricən artır. Rabitəzəiflədən molekul orbitalının (σ^*) enerjisi onu əmələ gətirən 1s orbitallarının ümumi enerjisindən 4 eV yüksək olur. Bu orbitalın əmələ gəlməsinə enerji sərf edilir.

Beləliklə, iki hidrogen atomundan hidrogen molekulunu əmələ gələrkən eyni enerjiyə malik olan iki 1s orbitallarından enerjilərinə görə bir-birindən fərqlənən rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitalları yaranır. Enerjinin qrafik təsvirində RYMO-ı atom orbitallarından aşağıda, RZMO-ı isə yuxarıda yerləşir (şəkil 41).



Şəkil 41. Hidrogen molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

Molekulun əmələ gəlməsi elektronların molekul orbitallarında paylanmasından asılıdır. Qarşılıqlı təsirdə olan hidrogen atomlarında elektronlar antiparalel spinli olduqda onlar molekulda minimum enerjiyə malik olan rabitəyaradan molekul orbitalında yerləşirlər. Bu proses zamanı elektronların enerjisi 435 kC/mol azalır və atomlar arasında kimyəvi rabitə yaranır. Əgər hidrogen atomlarının elektronları paralel spinli olarsa, onda onlar bir molekul orbitalında yerləşə bilməzlər (Pauli prinsipi). Belə halda elektronlardan biri rabitəyaradan, digəri isə rabitəzəiflədən molekul orbitalında yerləşməlidir. Rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitallarında elektronların sayı bərabər olan halda molekul əmələ gəlmir. Qarşılıqlı təsirdə olan atomlar arasında kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi üçün rabitəyaradan molekul orbitallarında elektronların sayı rabitəzəiflədən molekul orbitallarına nisbətən çox olmalıdır.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsində molekulların quruluşunu təsvir etmək üçün daha dəqiq üsullardan istifadə edilir. Valent rabitələri nəzəriyyəsində tətbiq edilən qrafik formulara görə elementin valentliyini və elektron cütlərinin sayını təyin etmək olur, lakin molekulda ayrı-ayrı elektronların enerji səviyyələrində yerləşməsinə dair məlumat almaq mümkün deyil. Molekul orbitalları nəzəriyyəsində tətbiq olunan şərti işarələr sistemi elektronların rabitəyaradan, rabitəzəiflədən və daha mürəkkəb molekullarda rabitəyaratmayan molekul orbitallarında paylanmasını sadə formada təsvir etməyə imkan verir. Yeri gəlmişkən qeyd edək ki, çoxatomlu sistemlərin molekul orbitalları öyrənilərkən rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitalları arasında rabitədə iştirak etməyən molekul orbitallarının olması aşkar edilmişdir. Belə molekul orbitalları rabitəyaratmayan (RYmMO) adlanır. Beləliklə, molekulda dörd tip molekul orbitalı olur: valent elektronlarının rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitalları, daxili elektronların və valent elektronlarının rabitəyaratmayan molekul orbitalları.

Hidrogen molekulunun əmələ gəlməsi və molekul orbitallarında elektronların paylanması aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$2H [1s^1] = H_2 [(\sigma 1s)^2], \quad \Delta H = -435 \text{ kC/mol.}$$

Burada $1s^1$ -atom orbitalını, $(\sigma 1s)$ -rabitəyaradan molekulyar orbitalını, yuxarıdakı rəqəm elektronların sayını göstərir.

Molekulyar orbitalları nəzəriyyəsinə valentlik anlayışı əvəzinə «rabitənin sayı» anlayışı daxil edilmişdir. Molekulda rabitənin sayını təyin etmək üçün rabitəyaradan elektronların sayından rabitəzəiflədən elektronların sayı çıxılır və alınan fərq qarşılıqlı təsirdə olan atomların sayına bölünür:

$$\omega = \frac{n - m}{N} \quad (\text{IV.24})$$

burada ω (omeqa) – rabitənin sayı, n - rabitəyaradan elektronların sayı, m -rabitəzəiflədən elektronların sayı, N -qarşılıqlı təsirdə olan atomların sayıdır. Rabitənin sayı müsbət tam və kəsr qiymətlər ala bilər. Rabitənin sayı sıfıra bərabər olan hallarda sistem davamsız olur, kimyəvi rabitə yaranmır. Rabitənin sayının kəsr qiymətlər alması rabitənin delokallaşmasının nəticəsidir.

İkiatomlu hidrogen molekulunda rabitənin sayı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\omega = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

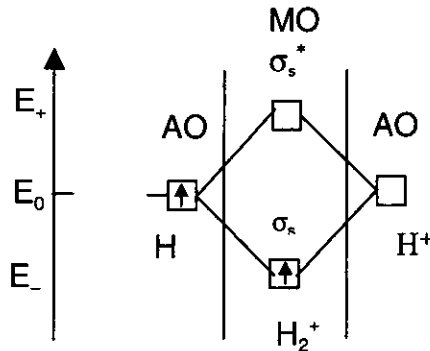
Hidrogen molekulunda nüvələrarası məsafə $0,74 \text{ \AA}$ -dir. Molekulun fiziki xassələri rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekulyar orbitallarının mövcud olmasını təsdiq edir. Molekulyar orbitalları nəzəriyyəsinə görə elektronlar rabitəyaradan molekulyar orbitallarında yerləşdikdə molekulun ionlaşma enerjisi artır, lakin elektronların rabitəzəiflədən molekulyar orbitallarında yerləşməsi ionlaşma enerjisinin azalmasına səbəb olur. Hidrogen molekulunda elektronlar rabitəyaradan molekulyar orbitalında yerləşməklə nüvələr arasında kifayət qədər davamlı rabitə əmələ gətirirlər.

Molekulyar orbitalları nəzəriyyəsi iki nüvə və bir elektrondan ibarət olan H_2^+ molekulunun mövcud olmasına dair təcrübə faktları təsdiq edir. H_2^+ molekulunda birlektronlu rabitə

elektronun nüvələrə elektrostatik cəzb olunması ilə nüvələrin bir-birini itələməsi arasında tarazlığın mövcud olduğu şəraitdə yaranır. Molekulun normal halı öyrənilərkən hidrogen atomunun 1s-funksiyasından istifadə olunur:

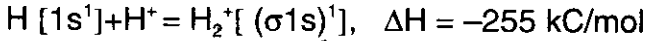
$$\psi = (na_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0} \quad (IV.25)$$

Bu funksiyanın köməyi ilə molekulda nüvələrarası məsafəni təyin etmək olur. İonlaşmış hidrogen molekulunda H_2^+ dalğa funksiyası hidrogen molekulunda olduğu kimi atom orbitallarının xətti kombinasiyasına əsasən hesablanır. Molekulda elektronun dalğa funksiyasına uyğun gələn enerjini nüvələrin Kulon itələmə qüvvələrinin enerjisi ilə topladıqda molekulun potensial enerjisi alınır. Molekulyar hidrogen ionunda nüvələrarası məsafə 1,06 Å olduqda sistemin enerjisi 2,65 eV azalır. Bu enerji rabitəyaradan molekul orbitalını xarakterizə edir. Elektron iki nüvə arasında rezonans halında olur, dalğa funksiyası simmetrikdir ($\varphi_A + \varphi_B$). Nüvələrarası fəzada elektron sıxlığı sıfır bərabər olan halda itələmə qüvvələri böyük olur. Elektronun vəziyyəti antisimmetrik dalğa funksiyası ilə ($\varphi_A - \varphi_B$) xarakterizə olunur. Bu funksiya rabitəzəiflədən molekul orbitalına uyğun gəlir. Molekulyar hidrogen ionunda elektron rabitəyaradan molekul orbitalında yerləşir (şəkil 42), rabitənin sayı 0,5-ə bərabərdir.

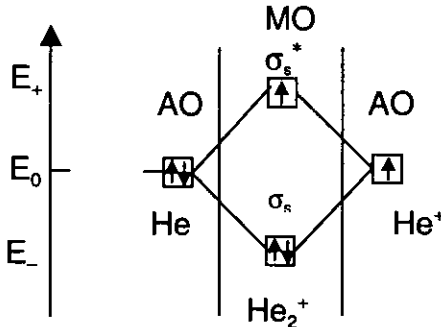
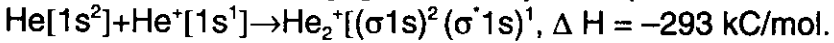


Şəkil 42. Molekulyar hidrogen ionunun H_2^+ əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

H_2^+ molekulunun alınma reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimi yazılır:



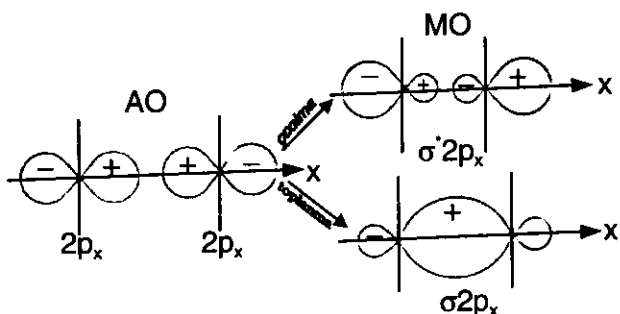
Hidrogendən fərqli olaraq $1s^2$ elektron konfigurasiyasına malik olan heliumun He_2 tərkibli molekulunun mövcud olması təcrübədə müşahidə edilməmişdir. Molekul orbitalları nəzəriyyəsi bu faktı təsdiq edir. Fərziyyəyə əsaslanan helium molekulunda iki helium atomunun $1s$ - orbitallarının xətti kombinasiyasından hidrogen molekulunda olduğu kimi σ və σ^* molekul orbitalları dəsti əmələ gəlməlidir. Lakin bu orbitalların hər birində iki elektronun yerləşməsi ehtimalına görə sistemin yekun enerjisində dəyişiklik yaranma bilməz. Buna görə də $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ elektron quruluşuna malik olan ikiatomlu helium molekulunun He_2 əmələ gəlməsi mümkün deyil. Əgər ehtimal olunan quruluşun rabitəzəiflədən orbitalından elektronlardan biri kənar edilərsə, əmələ gələn sistem (iki helium nüvəsi və üç elektron) He_2^+ molekul orbitalları nəzəriyyəsinə görə davamlı olmalıdır. Doğrudan da, molekulyar helium ionunun mövcud olması spektral analiz üsulu ilə təsdiq edilmişdir. He_2^+ -ionunda nüvələrarası məsafə 0,108 nm, rabitə enerjisi 293 kC/mol-dur. Rabitənin sayı 0,5-ə bərabərdir $(2-1):2=0,5$. Bu parametrlər antiparalel spinli iki elektronun rabitəyaradan molekul orbitalında yerləşməsinə uyğun gəlir (şəkil 43). Molekulyar helium ionunun əmələgəlmə reaksiyasının tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Şəkil 43. Molekulyar helium ionunun He_2^+ əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

4.10.1. İKİNCİ DÖVRÜN ELEMENTLƏRİNİN İKİATOMLU EYNİNÜVƏLİ MOLEKULLARI

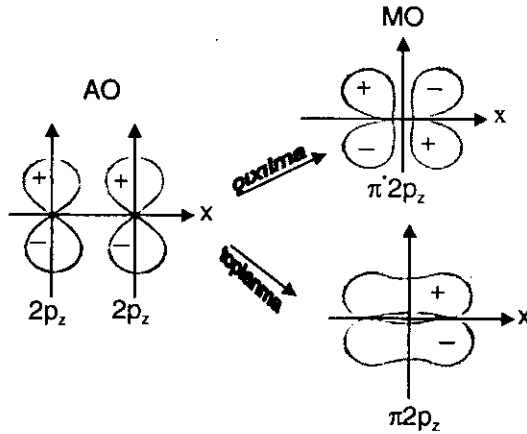
İkinci dövr elementlərinin ikiatomlu molekullarında rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitallarının əmələ gəlməsində 2s və 2p-orbitalları iştirak edir. Sferik simmetriyaya malik olan 2s orbitallarının qarşılıqlı təsirindən hidrogen molekulunda olduğu kimi σ_s və σ_s^* molekul orbitalları yaranır. Qarşılıqlı təsirdə olan iki atomun p-orbitallarından molekul orbitallarının əmələ gəlməsi onların simmetriyasından asılı olur. Mərkəzi oxla münasibətdə silindrik simmetriyaya malik olan iki p_x orbitallarının xətti kombinasiyasından rabitəyaradan σ_{p_x} və rabitəzəiflədən $\sigma_{p_x}^*$ molekul orbitalları əmələ gəlir (şəkil 44).



Şəkil 44. $2p_x$ atom orbitallarından rabitəyaradan σ_{p_x} və rabitəzəiflədən $\sigma_{p_x}^*$ molekul orbitallarının əmələ gəlməsi

p_y və p_z -orbitallarının qovşaqları rabitə oxunun üzərinə düşdüynə görə silindrik simmetriyaya malik olurlar. Hər bir atomun p_y və p_z orbitalları yalnız mərkəzi oxun ətrafında bir-birinə nisbətən 90° dönmələrinə görə fərqlənilir. Onlar ekvivalentdir və eyni enerji ilə xarakterizə olunurlar. $p_y + p_y$ və ya $p_z + p_z$ kombinasiyasından π_{p_y} -rabitəyaradan, $\pi_{p_y}^*$ -rabi-

təzəiflədən və ya π_{p_z} -rabitəyaradan, $\pi_{p_z}^*$ -rabitəzəiflədən molekul orbitalları əmələ gəlir (şəkil 45).



Şəkil 45. $2p_z$ atom orbitallarından rabitəyaradan π_{p_z} və rabitəzəiflədən $\pi_{p_z}^*$ molekul orbitallarının əmələ gəlməsi.

Beləliklə, məlum olmuşdur ki, ikinci dövr elementlərinin eyninüvəli ikiatomlu molekulları əmələ gələrkən atom orbitallarının xətti kombinasiyasından $\sigma_s, \sigma_p, \pi_p$ tipli molekul orbitalları yaranır.

p_y və p_z orbitallarının əmələ gətirdikləri rabitəyaradan π_{p_y} və π_{p_z} molekul orbitalları bir-birinə ekvivalent olmaqla eyni enerjiyə malik olurlar. Bu, həmçinin iki rabitəzəiflədən $\pi_{p_y}^*$ və $\pi_{p_z}^*$ molekul orbitallarına da aiddir. Göstərilən hər bir cütün iki molekul orbitalı cırlaşmışdır. Buna görə də molekulun energetik sxemində cırlaşmış rabitəyaradan π_{p_y} və π_{p_z} molekul orbitalları eyni enerji səviyyəsində aşağıda, rabitəzəiflədən $\pi_{p_y}^*$ və $\pi_{p_z}^*$ molekul orbitalları isə eyni enerji səviyyəsində yuxarıda göstərilir. Molekulda orbitalların qapanması $\sigma_{s-s} \approx \sigma_{p-p} > \pi_p - \pi_p$ sırası üzrə azalır.

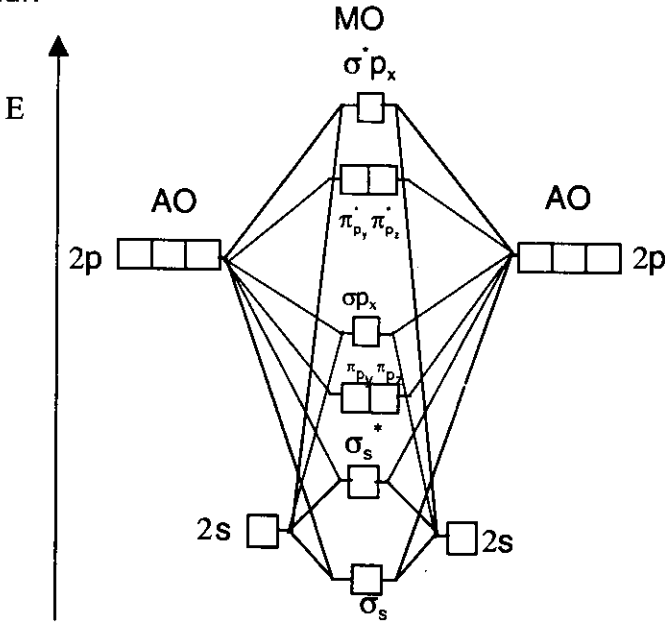
Simmetriyasına görə eyni elementin iki atomunun p_x orbitallarının p_y və ya p_z orbitalları ilə qarşılıqlı təsirdə olması

mümkün deyil. Lakin p_x və s - orbitalları arasında qarşılıqlı təsirlər mövcuddur. İkinci dövr elementlərinin eyninüvəli iki atomunun $2s$ və $2p_x$ orbitallarının qarşılıqlı təsirindən molekulyar orbitallarının əmələ gəlməsi onların enerji fərqi $E(2p)-E(2s)$ asılıdır. Dövr daxilində s - və p -orbitallarının enerji fərqi soldan sağa doğru artır. Li, Be, B, C, N, O, F, Ne elementləri üçün $E(2p)-E(2s)$ fərqi müvafiq olaraq 1,85; 3,36; 5, 75; 8,77; 12,39; 16,53; 21,54; 27 eV-a bərabərdir. Dövrün əvvəlində yerləşən elementlərin (azota qədər) atomlarında $2s$ və $2p$ -orbitallarının enerji fərqi böyük olmadığına görə molekulyar orbitalları əmələ gələrkən $2s$ və $2p$ -orbitalları arasında qarşılıqlı təsirlər güclü olur. $2s$ və $2p$ -orbitallarının qarışması nəticəsində əmələ gələn molekulyar orbitalları s - və p -xarakterli olurlar. Rabitəyaradan σ_s və σ_{p_x} molekulyar orbitallarının dalğa funksiyaları $C_1(2s+2s)+C_2(2p_x+2p_x)$ formulu ilə ifadə olunur. $2s$ və $2p$ orbitallarının qarışması molekulyar orbitallarının enerjisinə təsir edir. Belə ki, σ_s və σ_s^* molekulyar orbitallarının enerjisi azalır, σ_{p_x} və $\sigma_{p_x}^*$ molekulyar orbitallarının enerjisi isə artır, nəticədə σ_{p_x} molekulyar orbitalları $\pi_{y,z}$ molekulyar orbitallarına nisbətən yüksək enerjiyə malik olurlar (şəkil 46). Fotoelektron spektroskopiyası üsulunun məlumatına görə ikinci dövrün əvvəlində yerləşən (azota qədər) elementlərin ikiatomlu molekullarında molekulyar orbitalları enerji səviyyələrində aşağıdakı ardıcılıqla yerləşirlər:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

İkinci dövrün sonunda yerləşən elementlərin (O, F, Ne) atomlarında $2s$ və $2p$ -orbitallarının enerji fərqi böyük olduğuna görə molekulyar orbitalları əmələ gələrkən onlar qarışmırlar (şəkil 47). Qarşılıqlı təsirdə olan iki eyni atomun $2s$ -orbitalları yalnız s -xarakterli olan σ_s və σ_s^* molekulyar orbitallarını əmələ gətirirlər. $E(2s) < E(2p)$ olduğuna görə σ_s və σ_s^* molekulyar orbitalları p -orbitallarından əmələ gələn molekulyar orbitallarına nisbətən az enerjiyə malik olurlar. σ - qapanma

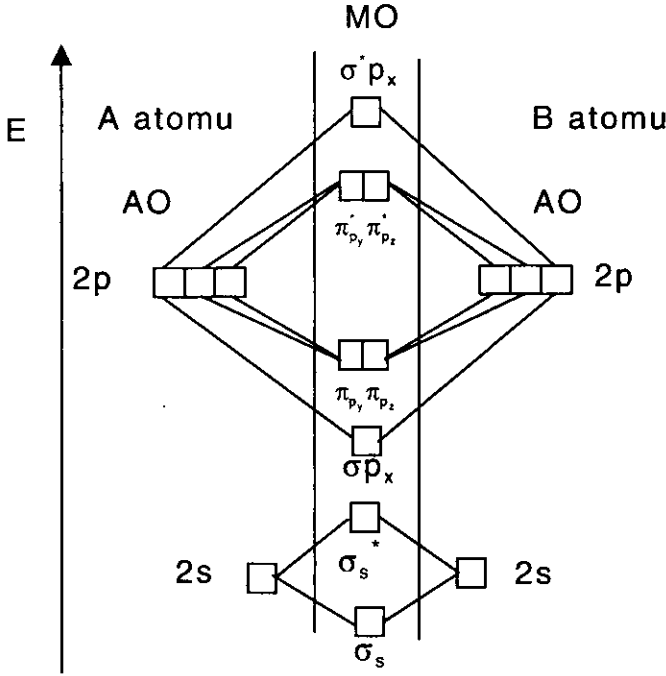
π - qapanmaya nisbətən güclü olduğundan p_x orbitalının emələ gətirdiyi σ -rabitəyaradan molekül orbitalının enerjisi rabitəyaradan $\pi_{y,z}$ -molekül orbitallarının enerjisindən az olmalıdır $E(\sigma_x) < E(\pi_{x,z})$. Lakin p_y və p_z orbitallarının qapanması eyni olduğuna görə $\pi_y = \pi_z$ olacaqdır. $\sigma_{p_x}^*$ -molekül orbitalı $\pi_{y,z}^*$ - molekül orbitallarına nisbətən yüksək enerjiyə malik olur.



Şəkil 46. 2s və 2p atom orbitallarının enerjisi yaxın olan ikinci dövr elementlərinin ikiatomlu molekullarının energetik sxemi.

Spektroskopiya məlumatlarına görə ikinci dövrün sonunda yerləşən elementlərin ikiatomlu molekullarında molekül orbitallarının enerji səviyyələrində yerləşməsinin aşağıdakı ardıcılığı müəyyən edilmişdir:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$



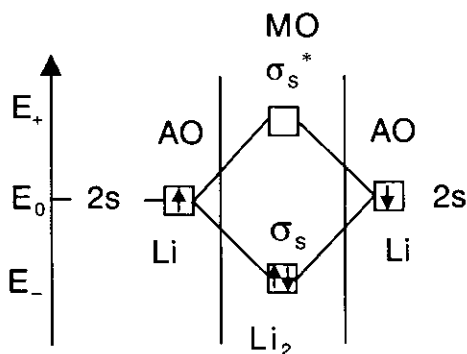
Şəkil 47. 2s və 2p-atom orbitallarının enerji fərqi böyük olan ikinci dövr elementlərinin ikiatomlu molekullarının energetik sxemi

İkinci dövrün elementlərinin atomlarında yalnız ikinci energetik səviyyənin ($n=2$) elektronları kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edirlər. Bu elementlərin atomlarında 1s-orbitallarının elektronları belə xassəyə malik olurlar. Buna görə də 1s orbitallarına uyğun gələn molekulyar orbitalları molekulların energetik sxemində daxil edilmir. Elektron formullarında isə rabitədə iştirak etməyən daxili təbəqələrin yalnız hərfi işarələri yazılır.

Li_2 tərkibli molekulyarın əmələ gəlməsində litium atomlarının $2s^1$ valent elektronları iştirak edir. 2s-orbitallarının qarşılıqlı təsirdən σ_s və σ_s^* molekulyar orbitalları əmələ gəlir. Elektronlar rabitəyərardan σ_s molekulyar orbitalında yerləşirlər (şəkil 48):

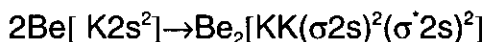


Li_2 molekulunda rabitənin sayı $(2-0):2=1$, uzunluğu $2,67\text{\AA}$ -dir. Litium atomunda $2s$ - və $2p$ -orbitalları hidrogen atomunun $1s$ orbitalına nisbətən daha geniş sahəni tutur. Buna görə də onlar arasında qapanma zəif olur. Qapanmaya təsir edən faktorlardan biri də daxili $1s$ -elektronlarının atomların bir-birinə yaxınlaşmasına mane olmalarıdır. Molekulun rabitə enerjisi 110 kC/mol -dur. Li_2 -molekulu litium metalının buxarlarında aşkar edilmişdir.



Şəkil 48. Litium molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

Fərziyyəyə əsaslanan Be_2 molekulunda He_2 molekulunda olduğu kimi rabitəyaradan σ_s və rabitəzəiflədən σ_s^* molekulyar orbitallarında elektronların sayı bərabər olmalıdır:



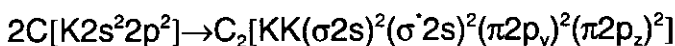
Molekulun elektron formuluna görə rabitənin sayı sıfır bərabərdir. Buna görə də Be_2 tərkibli molekulun mövcud olması mümkün deyil. Bor molekulunun B_2 əmələ gəlməsi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



Molekulda iki qoşalaşmamış elektronun olması maqnit-ölçmə üsullarının köməyi ilə təsdiq edilmişdir. Bu fakt bor molekulunda molekulyar orbitallarının enerji səviyyələrində yer-

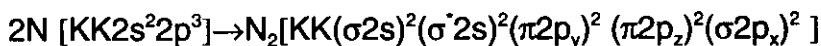
ləşməsinin 46-cı şəkildə verilmiş ardıcılığa uyğun olduğunu göstərir. Təcrübədən alınan məlumatlara görə B₂ molekulunda rabitənin uzunluğu 1,59 Å, enerjisi 274 kC/mol-dur. Litium molekulu ilə müqayisədə rabitənin qısalması və enerjisinin artmasına səbəb bor atomunda nüvənin müsbət yükünün böyük olmasıdır. Bor molekulunda rabitənin sayı 1-ə bərabərdir (2-0):2=1. 2s-elektronları rabitəyaradan σ_s və rabitəzəiflədən σ_s^{*} molekul orbitallarında bərabər paylandıqlarına görə rabitənin sayına təsir etmirlər.

Karbon molekulunda rabitəyaradan π_y və π_z molekul orbitalları elektronlarla dolur. C₂ molekulunun normal halında qoşalaşmamış elektron aşkar edilməmişdir. Molekulun əmələ gəlməsi və elektronların molekul orbitallarında paylanması aşağıdakı kimi yazılır:

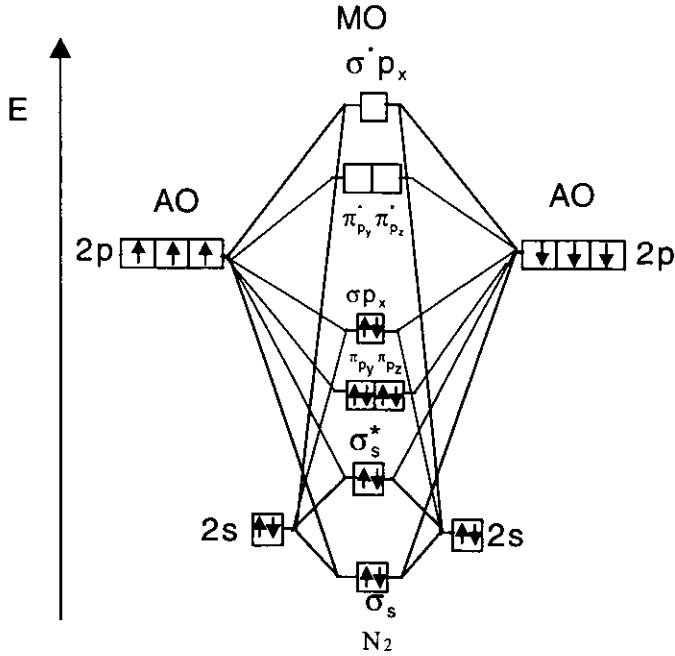


Rabitəyaradan molekul orbitallarında elektronların sayının artması bor molekuluna nisbətən karbon molekulunda rabitənin qısalmasına (d=1,24Å), enerjisinin artmasına (603 kC/mol) səbəb olur. Karbon molekulunda rabitənin sayı 2-yə bərabərdir (4-0):2=2. C₂ molekulu yalnız yüksək temperaturda mövcud olur.

Azot molekulunda rabitəyaradan πp_x, πp_y, πp_z molekul orbitalları iki azot atomunun altı p-elektronları ilə tam dolur. Buna uyğun olaraq iki π- və bir σ- rabitə əmələ gəlir. Molekulda rabitənin sayı p-elektronlarına görə təyin edilir (6-0):2=3. Azot molekulu davamlılığına görə ikinci dövr elementlərinin ikiatomlu eyninüvəli molekulları sırasında birinci yeri tutur. Azot molekulunda rabitənin uzunluğu 1,10 Å, enerjisi 942 kC/mol-a bərabərdir. Molekulun alınma reaksiyası və molekul orbitallarında elektronların paylanması aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

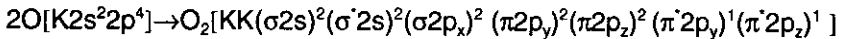


Azot molekulunda orbitalların enerji səviyyələrində yerləşmə ardıcılığı təcrübədə təsdiq edilmişdir (şəkil 49).



Şəkil 49. Azot molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

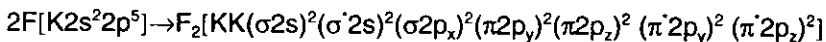
Oksigen atomunda 2s və 2p-orbitallarının enerji fərqi böyük olduğuna görə 2s elektronları molekulda kimyəvi rabitənin yaranmasına təsir etmir (şəkil 47). Oksigen molekulunda atomlar arasında kimyəvi rabitənin yaranmasında hər bir atomun dörd 2p elektronu iştirak edir:



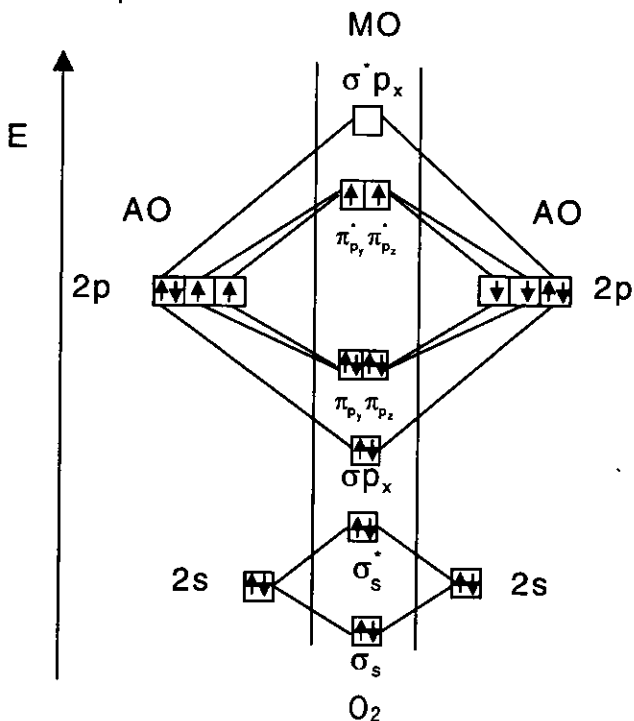
Oksigen molekulunda qoşalaşmamış elektronların olması onun təcrübədə müşahidə olunan paramaqnit xassəsini izah etməyə imkan verir. İki elektronun rabitəzəiflədən molekul orbitallarında yerləşməsi rabitənin sayı, uzunluğu və enerjisinə təsir edir. Belə ki, azot molekuluna nisbətən oksigen molekulunda rabitənin uzunluğu artır, enerjisi azalır. Oksigen molekulunda rabitənin sayı 2, uzunluğu 1,21 Å,

enerjisi 493 kC/mol-dur. Rabitənin sayı iki oksigen atomunun səkkiz 2p-elektronlarının rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitallarında paylanmasına görə hesablanır (şəkil 50).

Flüor molekulunda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində iki atomun on 2p-elektronu iştirak edir:

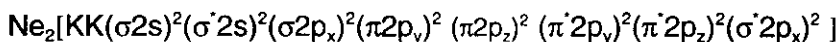


Rabitəzəiflədən molekul orbitallarında elektronların sayının oksigen molekuluna nisbətən iki vahid artması molekulun davamlılığının azalmasına səbəb olur. Təcrübədən alınan nəticələrə görə rabitənin sayı 1, uzunluğu 1,42 Å, enerjisi 155 kC/mol-dur. Flüor molekulunu diamagnet xassəlidir. Bu fakt onun molekul orbitallarında qoşalaşmamış elektronların olmadığını təsdiq edir.



Şəkil 50. Oksigen molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

İkinci dövrün sonuncu elementi olan neonun ikiatomlu molekulu Ne_2 aşağıdakı elektron quruluşuna malik olmalıdır:



Elektron formulundan görüldüyü kimi fərziyyəyə əsaslanan neon molekulinin rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekullarında elektronların sayı bərabərdir. Rabitəzəiflədən elektronların zəiflətmək xassəsi rabitəyaradan elektronların birləşdirmək xassəsindən güclüdür. Bu müddəə neonun və digər təsirsiz qazların ikiatomlu molekullarında mövcud olmadıqlarını izah edir. Təsirsiz qazların fərziyyəyə əsaslanan ikiatomlu molekullarında rabitənin sayı sıfıra bərabərdir.

İkinci dövr elementlərinin ikiatomlu molekullarının əmələ gəlmələri və elektron quruluşlarının molekulların orbitalları nəzəriyyəsinə əsaslanan izahı onların xassələrinə dair təcrübədə alınan nəticələrlə təsdiq edilmişdir. Belə ki, B_2 - C_2 - N_2 sırasında rabitəyaradan molekulların orbitallarının tamamlanması ilə əlaqədar olaraq soldan sağa doğru rabitənin sayı artır, nüvələrarası məsafə qısalmır, rabitə enerjisi artır. O_2 - F_2 - Ne sırasında rabitəyaradan molekulların orbitalları elektronlarla tam dolduqlarına görə əlavə olunan elektronlar rabitəzəiflədən molekulların orbitallarında yerləşirlər. Buna görə də, soldan sağa doğru nüvələrarası məsafə böyüyür, rabitənin sayı azalır (neonda sıfıra bərabər olur), molekulların atomlara dissosiasiyası üçün az enerji tələb olunur (cədvəl 8).

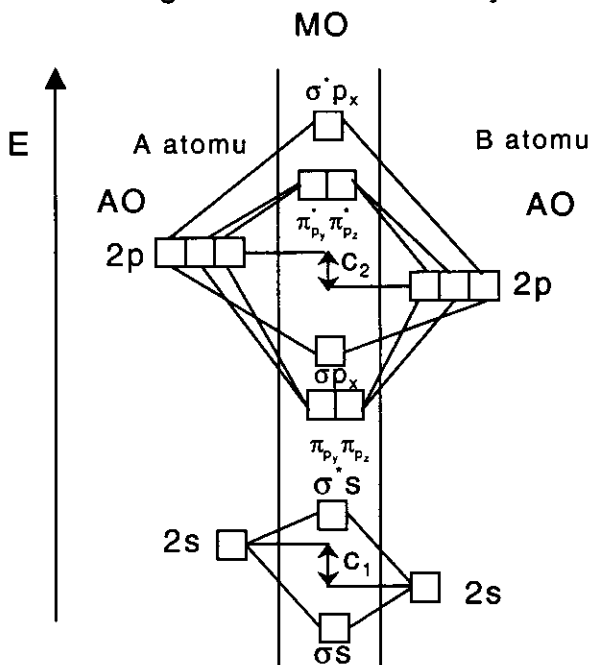
Cədvəl 8.

İkinci dövr elementlərinin ikiatomlu molekulları

Molekul	Rabitənin sayı	D, Å	E, kC/mol	Maqnit xassəsi	Tək elektronların sayı
Li_2	1	2,67	110	Diamaqnit	0
(Be_2)	0		<0		
B_2	1	1,59	274	Paramaqnit	2
C_2	2	1,24	603	Diamaqnit	0
N_2	3	1,10	942	Diamaqnit	0
O_2	2	1,21	493	Paramaqnit	2
F_2	1	1,42	155	Diamaqnit	0
(Ne_2)	0		<0		

4.10.2. İKİATOMLU MÜXTƏLİFNÜVƏLİ MOLEKULLAR

AB tərkibli molekulların elektron quruluşunun öyrənilməsi və molekul orbitallarının qurulması ikiatomlu eyni- nüvəli molekullarda olduğu kimidir. Lakin A və B atom orbitallarının enerjiləri müxtəlif olduqlarına görə molekul orbitalları nüvələri birləşdirən oxla perpendikulyar olan müstəviyə münasibətdə simmetrik yerləşmirlər. Energetik sxemdə elektromənfililiyi böyük olan atomun orbitalı aşağıda göstərilir (şəkil 51). AB tipli molekulların rabitəyaradan molekul orbitallarında elektromənfililiyi böyük olan atom, rabitəzəiflədən molekul orbitallarında isə elektromənfililiyi kiçik olan atom üstünlüyə malik olur. Əgər B atomunun elektromənfililiyi böyük, A atomunun elektromənfililiyi kiçik olarsa, onda rabitəyaradan orbitalların elektron sıxlığı B atomuna, rabitəzəiflədən orbitalların elektron sıxlığı isə A atomuna tərəf çəkilmiş olacaqdır.

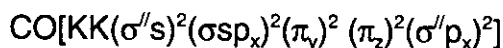


Şəkil 51. İkiatomlu müxtəlifnüvəli molekulların energetik sxemi.

Qarşılıqlı təsirdə olan atom orbitallarının enerji fərqi AB molekulunda rabitənin polyarlığını müəyyən edir. Enerji fərqi böyük olduqda rabitəyaradan molekul orbitalları praktiki olaraq B atomunun atom orbitallarına çevrilirlər və nəticədə ion rabitəsi yaranır. Birləşən atomların atom orbitallarının enerji fərqi əks etdirən C_1, C_2 və s. kəsiklərin uzunluqlarının cəmi atomlarda effektiv yüklərin qiymətlərinə mütənəsbdir. $C_1+C_2+\dots$ cəmi böyük olduqda yüklərin qiyməti də böyük olur və buna uyğun olaraq A-B rabitəsinin polyarlığı artır. Qeyri-polyar ikiatomlu molekularda göstərilən cəm sıfıra bərabər olur, ion molekullarında isə son hədd qiymətini alır. Beləliklə, molekul orbitalları nəzəriyyəsi heç bir əlavə məlumat daxil etmədən molekulda rabitənin polyar və ya ion xarakterli olmasını müəyyən etməyə imkan verir.

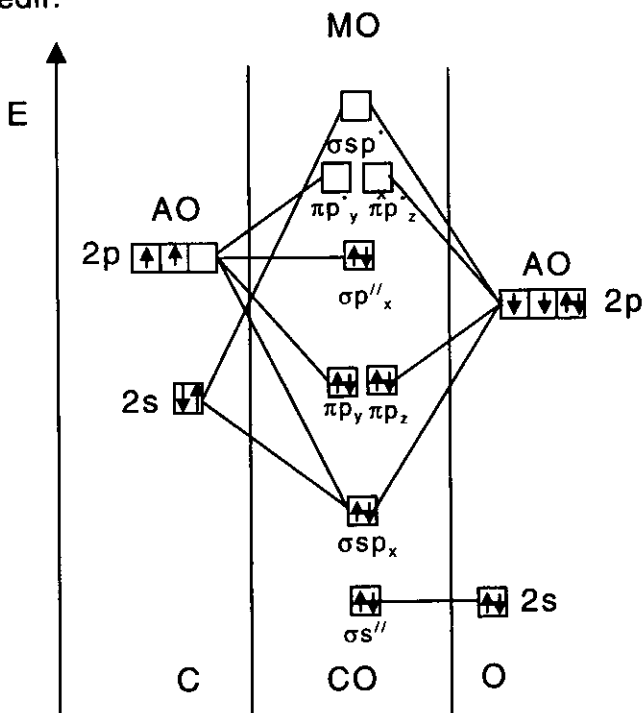
Karbon 2-oksüd molekulunun əmələ gəlməsində karbon və oksigenin 2s- və 2p- orbitalları $C(2s^2 2p^2)$, $O(2s^2 2p^4)$ iştirak edir. Karbon və oksigen atomlarının 2s-orbitallarının enerjiləri kəskin fərqləndiklərinə görə onların xətti kombinasiyasından molekulda həqiqi molekul orbitalı yarana bilməz. Buna görə də oksigenin 2s-atom orbitalı molekulda rabitəyaratmayan molekul orbitalını əmələ gətirir.

Karbonun 2s-atom orbitalının oksigenin enerjisi və simetriyasına görə uyğun olan $2p_x$ -atom orbitalı ilə xətti kombinasiyasından rabitəyaradan σ və rabitəzəiflədən σ' molekul orbitalları əmələ gəlir (şəkil 52). Karbon və oksigenin $2p_y$ və $2p_z$ atom orbitallarından $\pi_y, \pi_y', \pi_z, \pi_z'$ molekul orbitalları yaranır. Karbonun $2p_x$ -atom orbitalı CO molekulunda rabitəyaratmayan ikinci molekul orbitalını σ'' əmələ gətirir. CO molekulunda 10 valent elektronunun altısı rabitəyaradan üç molekul orbitallarında, dördü isə iki rabitəyaratmayan molekul orbitallarında yerləşir. CO molekulunun elektron quruluşu aşağıdakı formulla ifadə olunur:



Burada σ_s'' - və σ_{p_x}'' - rabitəyaratmayan molekul orbitallarını göstərir. CO molekulunda azot molekulunda olduğu kimi altı

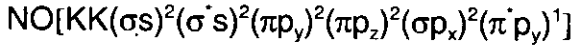
elektronun iştirakı ilə üçqat rabitə (bir siqma, iki pi) yaranır. CO molekulunda rabitenin uzunluğu 1,13 Å, enerjisi 1069 kC/mol-dur. CO molekulunun xarici enerji səviyyəsində rabitəyaratmayan elektronların olması onun donor xassəli olduğunu izah edir. Metal karbonillərində CO molekulunu mərkəzi atomla karbon atomu vasitəsi ilə birləşir. Elektromənfililiyi az olan karbon atomunda mərkəzləşmiş molekul orbitalının iştirakı davamlı birləşmələrin əmələ gəlməsinə şərait yaradır. CO molekulunu kompleksmələgəlmə reaksiyalarında həm donor və həm də kompleksmələgətiricinin elektron cütünü π^* -molekul orbitalına qəbul etməklə π -akseptor liqand kimi iştirak edir.



Şəkil 52. CO molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

Karbon 2-oksiddən fərqli olaraq NO molekulunun əmələ gəlməsində 11 valent elektronu iştirak edir. 11-ci elektron

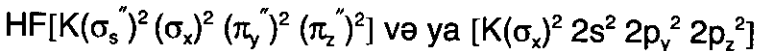
rabitəzəiflədən π -molekul orbitalında yerləşir. Molekulun elektron quruluşu aşağıdakı kimi təsvir olunur:



NO molekulunda rabitənin sayı 2,5, uzunluğu 1,15 Å, enerjisi 678 kC/mol-dur.

HF molekulunda hidrogen və flüorun 1s orbitalının enerjiləri kəskin fərqləndiklərinə görə onlar arasında qarşılıqlı təsirlərin olması mümkün deyil. Flüorun 2s-orbitalı da hidrogenin 1s-orbitalına nisbətən aşağı enerji ilə xarakterizə olunur. Flüorun yalnız 2p-orbitallarının enerjisi hidrogenin 1s-orbitalının enerjisinə kifayət qədər yaxındır. Buna görə də yalnız onların xətti kombinasiyasından həqiqi molekul orbitalları yaran bilər. Lakin flüorun üç 2p-orbitallarından ikisinin (p_y və p_z) simmetriyası hidrogenin 1s-orbitallarının simmetriyasından fərqlənir. Hidrogenin 1s- və flüorun $2p_x$ -atom orbitallarının simmetriya və enerjiləri bir-birinə uyğun olduğuna görə onların xətti kombinasiyasından HF molekulunda rabitəyaradan σ - və rabitəzəiflədən σ^* -molekul orbitalları əmələ gəlir.

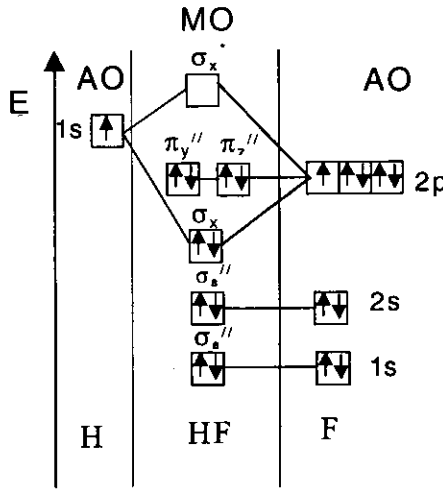
Flüorun 2s, $2p_y$ və $2p_z$ - atom orbitallarından σ'' , π_y'' və π_z'' rabitəyaratmayan molekul orbitalları yaranır (şəkil 53). Onların enerjisi flüorun müvafiq atom orbitallarının enerjisindən fərqlənmir. HF molekulunun elektron quruluşu aşağıdakı kimi təsvir olunur:



HF molekulunda rabitəyaradan molekul orbitalının elektron sıxlığı elektromənfiliyi böyük olan flüor atomuna tərəf çəkilmiş olur. Onun enerjisi flüorun 2p-orbitalının enerjisinə yaxındır. Elektron sıxlığı bərabər paylanmadığına görə flüor və hidrogen atomları arasında yaranan kovalent rabitənin simmetrikliyi pozulur və nəticədə rabitə qismən ion xarakterli olur.

HF molekulunda 8 valent elektronundan yalnız iki elektron H və F atomları arasında rabitənin əmələ gəlməsində iştirak

edir. Molekulda rabitənin sayı 1, uzunluğu 0,917 Å, enerjisi 437 kC/mol-dur.



Şəkil 53. HF molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

4.10.3. ÇOXATOMLU MOLEKULLAR

Molekul orbitalları nəzəriyyəsində hər bir mürəkkəb molekulun elektron quruluşunun öyrənilməsinə fərdi yanaşılır. Çoxatomlu molekularda molekul orbitallarının əmələ gəlməsini izah edərkən nüvələrin yerləşməsi və atom orbitallarının simmetriyasına uyğun olaraq molekulu təşkil edən bütün atomların atom orbitallarının eyni zamanda qapanmalarının mümkünlüyü nəzərə alınmalıdır. Qapanan atom orbitallarının sayı molekulda molekul orbitallarının simmetriyası və enerjisini müəyyən edir.

Çoxatomlu molekularda molekul orbitalları mərkəzi atomun valent orbitallarının hər birinin ayrılıqda onu əhatə edən atomların orbitalları ilə xətti kombinasiyasından qurulur. Üçatomlu BeH_2 molekulunda molekul orbitallarının əmələ gəlməsində berillium atomunun dörd valent orbitalı ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), iki hidrogen atomunun iki $1s$ -orbitalları iştirak edir. Berillium hidrid xətti quruluşa malikdir. Onun molekulunda

mərkəzi atom berilliumun nüvəsindən hər iki tərəfdə hidrogen atomlarının nüvələri olmaqla bütün atomların nüvələri bir düz xətt üzərində yerləşirlər. H və Be atomları bir-birinə yaxınlaşdıqda atom orbitallarının simmetriyası və nüvələrin yerləşməsinə uyğun olaraq eyni zamanda ya hidrogen atomlarının 1s-orbitalları ilə berillium atomunun 2s-orbitalı, ya da hidrogen atomlarının 1s-orbitalları ilə berillium atomunun 2p_x-orbitalı qapana bilər. Atom orbitallarının qapanmasının hər iki variantında üçmərkəzli σ-molekul orbitalları əmələ gəlir.

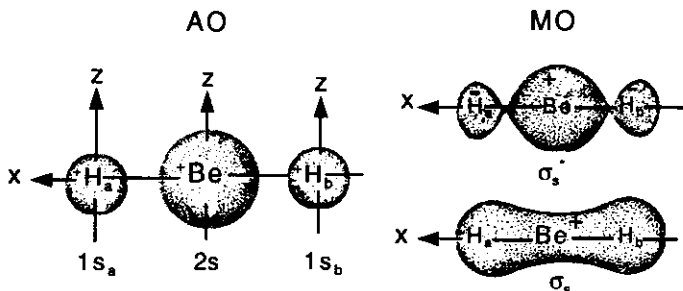
İki hidrogen atomunun 1s-orbitallarının berillium atomunun 2s-orbitalı ilə qapanmasından rabitəyaradan σ_s və rabitəzəiflədən σ_s^{*}-molekul orbitalları yaranır. Rabitəyaradan σ_s molekul orbitalının dalğa funksiyası eyni işarəli atom orbitallarının xətti kombinasiyasına əsasən qurulur:

$$\psi_+(\sigma_s) = C_1\psi_{2s} + C_2\psi_{1sa} + C_2\psi_{1sb}$$

burada (a) və (b) hidrogen atomlarını göstərir. Rabitəzəiflədən molekul orbitalının σ_s^{*} dalğa funksiyası müxtəlif işarəli atom orbitallarının xətti kombinasiyasından alınır:

$$\psi_-(\sigma_s^*) = C_3\psi_{2s} - C_4\psi_{1sa} - C_4\psi_{1sb}$$

Rabitəyaradan σ_s və rabitəzəiflədən σ_s^{*} molekul orbitallarının forması 54-cü şəkildə göstərilmişdir.

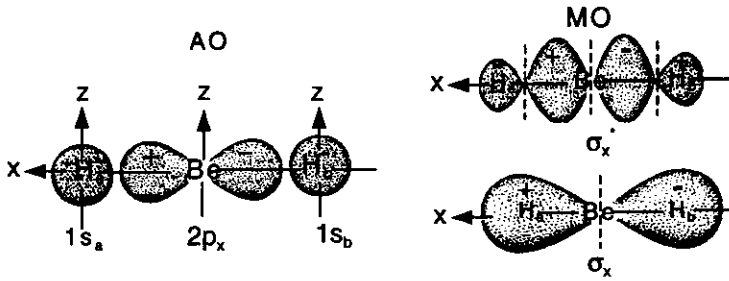


Şəkil 54. BeH₂ molekulunda rabitəyaradan σ_s və rabitəzəiflədən σ_s^{*} molekul orbitallarının əmələ gəlməsi.

Atom orbitallarının qapanmasının ikinci mümkün variantında hidrogen atomlarının 1s və berillium atomunun $2p_x$ orbitallarının xətti kombinasiyasından rabitəyaradan σ_x və rabitəzəiflədən σ_x^* molekul orbitalları əmələ gəlir (şəkil 55). Rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitallarının dalğa funksiyaları müvafiq olaraq aşağıdakı tənliklərə görə hesablanır:

$$\psi_+(\sigma_x) = C_5\psi_{2px} + C_6\psi_{1sa} + C_6\psi_{1sb}$$

$$\psi_-(\sigma_x) = C_7\psi_{2px} - C_8\psi_{1sa} - C_8\psi_{1sb}$$



Şəkil 55. BeH_2 molekulunda rabitəyaradan σ_x və rabitəzəiflədən σ_x^* molekul orbitallarının əmələ gəlməsi.

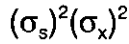
BeH_2 molekulunun σ_s , σ_s^* , σ_x , σ_x^* molekul orbitallarında (şəkil 54, 55) elektron sıxlığı elektromənfiliyi böyük olan hidrogen atomuna tərəf yerini dəyişir.

Berillium atomunun iki valent orbitalının ($2p_y$ və $2p_z$) s-orbitalı ilə qapanması simmetriya qaydaları ilə qadağan olduğuna görə onlar hidrogen atomlarının 1s-orbitalları ilə π -molekul orbitallarının əmələ gəlməsində iştirak etmirlər. Buna görə də berilliumun $2p_y$ və $2p_z$ atom orbitalları BeH_2 molekuluna energetik dəyişikliyə uğramadan daxil olurlar. Molekulda onlar yalnız berillium atomuna aid olan birmərkəzli rabitəyaradmayan molekul orbitalları (π_y'' və π_z'') əmələ gətirirlər. Onların enerjisi atom orbitallarının enerjisinə bərabər olur.

Hesablamaların nəticələrinə görə BeH_2 molekulunda molekul orbitallarının enerjisi aşağıda verilən sıraya uyğun ardıcılıqla artır:

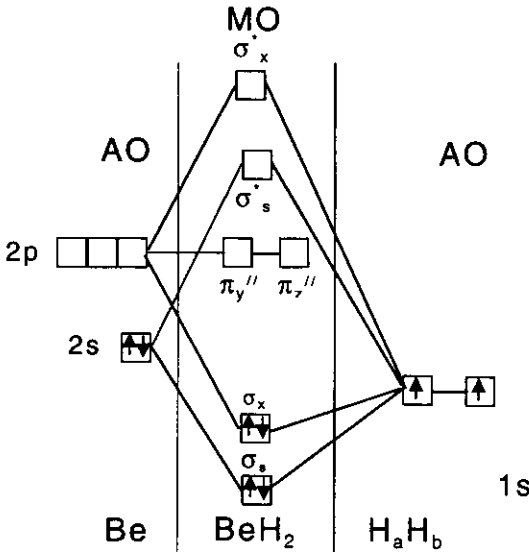
$$\sigma_s < \sigma_x < \pi_y'' = \pi_z'' < \sigma_s' < \sigma_x'$$

Göstərilən sıraya uyğun olaraq BeH_2 molekulunun elektron formulu aşağıdakı kimi yazılır:



BeH_2 molekulunda dörd valent elektronu rabitəyərərən σ_s və σ_x molekul orbitallarında yerləşir (şəkil 56). Molekulda Be-H rabitəsinin uzunluğu 1,34 Å, enerjisi 221,79 kC/mol-a bərabərdir.

Beləliklə, çoxatomlu molekulaların elektron quruluşunun AOXK üsulu ilə öyrənilməsi BeH_2 molekulunda olduğu kimi molekulun həndəsi quruluşu, izole olunmuş atomların elektron konfigurasiyası və simmetriyaya qanunlarına əsaslanır.

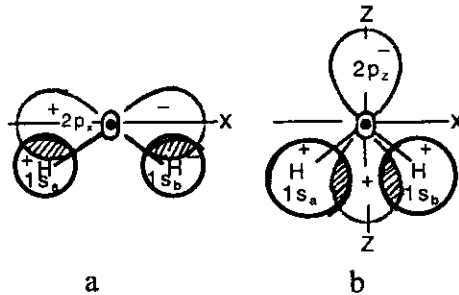


Şəkil 56. BeH_2 molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

Üçatomlu su molekulu bucaq quruluşuna malikdir. Onun molekulunda atomların nüvələrini birləşdirən xətlər arasında qalan valent bucağı $104,5^{\circ}$ -dir. Su molekulunun xarici elektron konfigurasiyası nüvələri birləşdirən xətlər boyunca yerləşən atom orbitallarının qapanmasından əmələ gəlir (şəkil 57). Oksigenin 2s- və hidrogenin 1s-orbitali enerjilərinə görə kəskin fərqlənirlər. Onlar arasında qapanma mümkün olmadığına görə 2s orbitalı H_2O molekulunda rabitəyaradmayan molekul orbitalını əmələ gətirir.

Oksigenin $2p_x$ -atom orbitalının iki hidrogen atomunun 1s-atom orbitalları ilə qapanması nəticəsində üçmərkəzli rabitəyaradan σ_x və rabitəzəiflədən σ_x^* molekul orbitalları yaranır. σ_x və σ_x^* molekul orbitallarının dalğa funksiyaları müvafiq olaraq aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur:

$$\begin{aligned}\psi_+(\sigma_x) &= C_1\psi_{px} + C_2\psi_{1sa} + C_2\psi_{1sb} \\ \psi_-(\sigma_x^*) &= C_3\psi_{2px} - C_4\psi_{1sa} - C_4\psi_{1sb}\end{aligned}$$



Şəkil 57. H_2O molekulunda oksigenin $2p_x$ (a) və $2p_z$ (b) orbitallarının iki hidrogen atomunun 1s-orbitalları ilə qapanması

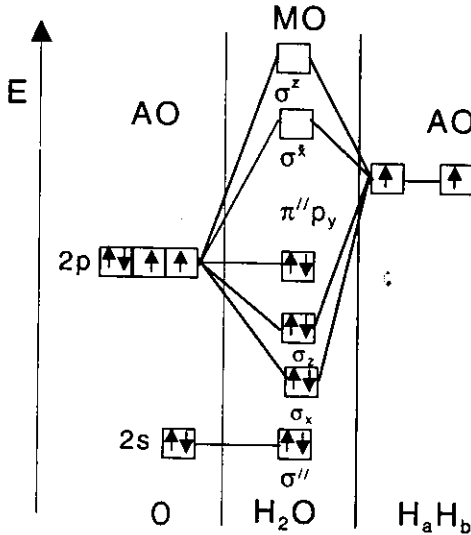
Oksigenin $2p_z$ - orbitalının iki hidrogen atomunun 1s-orbitalları ilə qapanmasından daha iki molekul orbitalı (σ_z və σ_z^*) əmələ gəlir. $2p_y$ -orbitalının simmetriyası hidrogen atomunun 1s-orbitalına uyğun olmadığına görə rabitəyaradan və ya rabitəzəiflədən molekul orbitallarının əmələ gəlməsində iştirak

etmir. $2p_y$ -atom orbitalı su molekulunda rabitəyaratmayan molekulyar orbitalə gətirir (şəkil 58).

Oksigen və iki hidrogen atomunun 8 valent elektronları ($O\ 2s^2 2p^4$, $2H\ 1s^1$) rabitəyaradan (σ_x və σ_z) və rabitəyaratmayan (σ_s'' və π_{py}'') molekulyar orbitallarında yerləşirlər:

$$(\sigma_s'')^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_z)^2 (\pi'')^2$$

Su molekulunun göstərilən elektron quruluşu təcrübədə təsdiq edilmişdir. Suyun ionlaşma potensialının təcrübədə tapılmış qiymətləri 12,6 V; 13,7 V; 17,22 V müvafiq olaraq yüksək enerji səviyyələrindən ($\pi'', \sigma_z, \sigma_x$) elektron qoparılmasına uyğun gəlir. Su davamlı birləşmədir. Onun molekulunda O-H rabitəsinin uzunluğu 0,96 Å, enerjisi 462,84 kC/mol-dur.



Şəkil 58. H₂O molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi

Metan molekulunun həndəsi quruluşunda, karbon atomunun $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ və dörd hidrogen atomlarının $1s_a$, $1s_b$, $1s_c$, $1s_d$ valent orbitallarının simmetriyasına uyğun olaraq beşmərkəzli səkkiz molekulyar orbitalı qurmaq olar. Belə ki, kar-

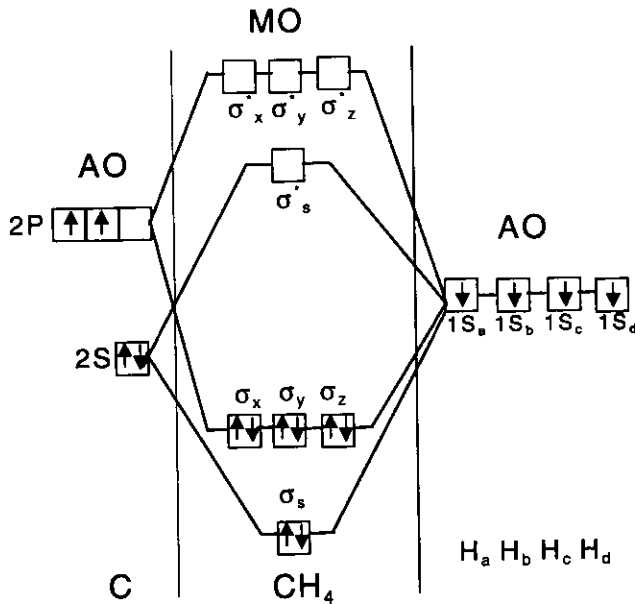
bon atomunun 2s-orbitalı ilə dörd hidrogen atomunun 1s-orbitalarının xətti kombinasiyasından σ_s və σ_s^* molekul orbitaları əmələ gəlir. Onların dalğa funksiyaları aşağıdakı tənliklərlə hesablanır:

$$\psi_+(\sigma_s) = \psi_{2s} + (\psi_{1sa} + \psi_{1sb} + \psi_{1sc} + \psi_{1sd})$$

$$\psi_-(\sigma_s^*) = \psi_{2s} - (\psi_{1sa} + \psi_{1sb} + \psi_{1sc} + \psi_{1sd})$$

Karbon atomunun $2p_x, 2p_y, 2p_z$ orbitalarının hidrogen atomlarının 1s-orbitaları ilə qapanması nəticəsində rabitəyərərən $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ və rabitəzəiflədən $\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$ molekul orbitaları yaranır. Karbon atomunun p-orbitaları kimi σ_p və σ_p^* molekul orbitaları da cırlaşmışlar, yeni eyni enerji ilə xarakterizə olunurlar (şəkil 59). Metan molekulunda səkkiz valent elektronu rabitəyərərən molekul orbitalarında yerləşməklə davamlı rabitələr əmələ gətirirlər:

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_y)^2 (\sigma_z)^2$$



Şəkil 59. CH_4 molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi.

Metan molekulunda C-H rabitəsinin uzunluğu 1,09 Å, orta enerjisi 415,4 kC/mol-a bərabərdir.

Rabitəyaradan molekul orbitallarının enerji səviyyələrinə uyğun olaraq metan molekulunu iki birinci ionlaşma potensialına malik olur. Təcrübədən alınan məlumatlara görə σ_s və σ_p molekul orbitallarının birinci ionlaşma potensialı müvafiq olaraq 22,4 V və 13,2 V-dur.

4.10.4. MOLEKUL ORBITALLARI NƏZƏRİYYƏSİNİN ƏHƏMİYYƏTİ

Molekul orbitalları nəzəriyyəsində molekulun elektron quruluşunun öyrənilməsi atomlarda olduğu kimi birelektronlu yaxınlaşma üsuluna əsaslanır. Molekulda bir neçə atom nüvəsinə görə delokallaşmış birelektronlu dalğa funksiyası molekul orbitalı adlanır. Hər bir molekul elektronlarla tutulmuş molekul orbitallarının cəmi ilə xarakterizə olunur. Molekulda mümkün olan molekul orbitalları dəsti və onların enerjisi molekulun tərkibini (nüvə və elektronların sayı), nüvələrin yükü və onların fəzada yerləşmələrini ifadə edən dalğa tənliyinin həllindən alınan nəticələrə görə müəyyən olunur.

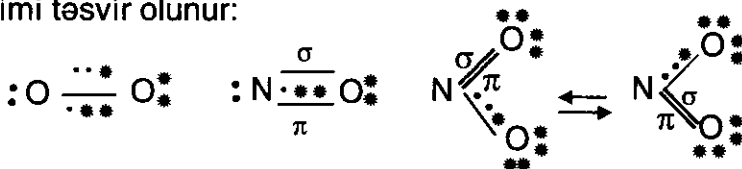
Molekul orbitalları nəzəriyyəsi molekulda ayrı-ayrı elektronların vəziyyətindən (elektron sıxlığının paylanması və enerjisi) asılı olan xassələri (dissosiasiya enerjisi, ionlaşma potensialı, maqnit xassələri, rəngi və s.) izah etməyə imkan verir. Molekul orbitalları nəzəriyyəsində tətbiq edilən üsulların köməyi ilə molekulun enerjisi haqqında daha dəqiq nəticələr almaq olur. Lakin aparılan hesablamalar çox mürəkkəb olduğuna görə molekul orbitalları nəzəriyyəsində molekulun quruluşuna dair təcrübə məlumatlarından geniş istifadə olunur.

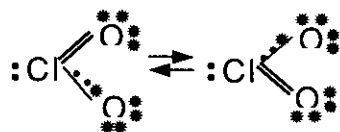
Molekul orbitalları nəzəriyyəsinə görə molekulun dissosiasiya enerjisi elektronların rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitallarında paylanmasından asılıdır. Rabitəyaradan molekul orbitallarında elektronların sayı çox olan molekulun dissosiasiya enerjisi böyük olur. Belə molekulun rabitəyaradan molekul orbitallarından elektron qopardıqda onların rabitə enerjisi azalır. Rabitəzəiflədən molekul orbitallarında

elektronların olması molekulun dissosiasiya enerjisinin azalmasına səbəb olur. Rabitəzəiflədən molekul orbitallarından elektron qopardıqda molekulun dissosiasiya enerjisi artır.

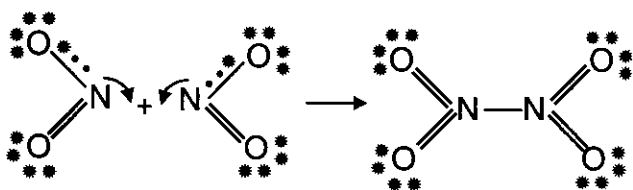
Molekulun rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitallarında elektronların paylanmasından asılı olan xassələrdən biri də ionlaşma enerjisidir. Molekul orbitallarının ionlaşma enerjisi ilə əlaqəsi Kupmans teoreminə görə müəyyən olunur. Bu teoremə görə molekulun orbital enerjisi ionlaşma enerjisinin əks işarə ilə götürülmüş qiymətinə bərabərdir. Xarici enerji səviyyəsi elektronlarla tutulmuş rabitəyaradan molekul orbitallarından ibarət olan molekulun ionlaşma enerjisi sərbəst atomların ionlaşma enerjisindən böyük olur. Məsələn, ikiatomlu azot molekulunun (şəkil 49) ionlaşma enerjisi 15,8 eV olduğu halda, azot atomunun ionlaşma enerjisi 14,59 eV-dur. Xarici enerji səviyyəsində elektronlarla tutulmuş rabitəzəiflədən molekul orbitalları yerləşən molekulun ionlaşma enerjisi sərbəst atomların ionlaşma enerjisindən kiçik olur. Məsələn, oksigen molekulunun (şəkil 50) ionlaşma enerjisi 12,2 eV, oksigen atomunun ionlaşma enerjisi isə 13,62 eV-a bərabərdir.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsi molekulun maqnit xassələrini izah edir. Əvvəllər oksigen və başqa molekulun (NO, NO₂, ClO₂ və s.) təcrübədə müşahidə olunan paramaqnit xassəsini VRN daxilində əsaslandırmaq üçün üçelektronlu rabitə təklif olunurdu. Molekulun paramaqnit xassəsinə malik olması üçün minimum bir qoşalaşmamış elektronu olmalıdır. Üçelektronlu rabitə qarşılıqlı təsirdə olan atomlardan birinin bölünməyən bir elektron cütünün və digər atomun qoşalaşmamış bir elektronunun iştirakı ilə yaranır. O₂, NO, NO₂ və ClO₂ molekullarında üçelektronlu rabitənin əmələ gəlməsi aşağıdakı kimi təsvir olunur:





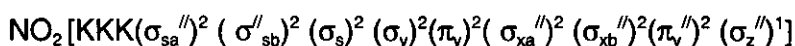
Üçelektronlu rabitə π -rabitəsinə nisbətən az enerji ilə xarakterizə olunur. Bəzi molekulların (məsələn, NO_2 , ClO_2 və s.) asanlıqla dimerləşməsi üçelektronlu rabitənin zəif olması ilə izah edilir. Dimerləşmə prosesində üçelektronlu rabitənin antiparalel spinli elektron cütü normal kovalent rabitə yaradır, digər elektron isə ikinci molekulun mərkəzi atomu ilə σ_{p-p} rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edir:



Tərkibində bölünməyən elektron cütü olan molekullar (NO , ClO_2 və s.) dimerləşmirlər.

Beləliklə də, maddələrin paramaqnit xassəsi onların molekullarında üçelektronlu rabitənin olması ilə əsaslandırılırdı. Lakin üçelektronlu rabitənin zahiri əhəmiyyətinə baxmayaraq, onun mövcud olması şübhəlidir. Ona görə ki, VRÜ-nun müddəalarına görə kimyəvi rabitəni antiparalel spinli iki elektron əmələ gətirir. Göstərilən molekullarda valent elektronlarının sayı rabitənin sayından çoxdur. Belə molekullara üçelektronlu rabitənin tətbiqi VRN-nin onların əmələ gəlməsi və maqnit xassələrini izah etmək imkanına malik olmadığını təsdiq edir. VRN-nə görə bütün maddələr diamaqnit xassəsinə malik olmalıdır.

MON-si göstərilən molekulları asanlıqla izah edir. Oksigen molekulunun paramaqnit xassəsi onun xarici enerji səviyyəsində yerləşən rabitəzəiflədən π_y^* molekul orbitallarının hər birində bir qoşalaşmamış elektronun olması ilə əlaqədardır $(\pi_y^*)^1(\pi_y^*)^1$ (şəkil 50). NO molekulunun valent elektronlarından birinin rabitəzəiflədən π_y^* molekul orbitalında yerləşməsi onun xarici maqnit sahəsinə münasibətdə paramaqnit xassəsinə malik olmasına səbəb olur. NO₂ molekulunun paramaqnit xassə göstərməsinin səbəbi isə onun valent elektronlarından birinin rabitəyaratmayan σ_z molekul orbitalında yerləşməsidir:



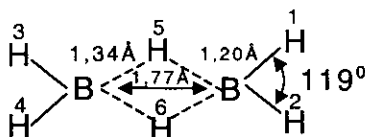
Burada (a) və (b) oksigen atomlarını, «''»-işarəsi isə rabitəyaratmayan molekul orbitallarını göstərir.

Bəzi birləşmələrdə bir rabitəyə düşən elektronların sayı ikidən az olur. Məsələn, H₂⁺ molekulunda protonlar arasında rabitəni bir elektron əmələ gətirir (şəkil 42). B₂H₆ molekulunda səkkiz atom arasında rabitələrin əmələ gəlməsində yeddi elektron cütü iştirak etməlidir. Belə təsəvvür etmək olar ki, C₂H₆ molekuluna uyğun olaraq diboran molekulunda altı rabitə hidrogen atomlarını bor atomları ilə, bir rabitə isə bor atomlarını birləşdirməlidir. Beləliklə, B₂H₆ molekulunda rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edən valent elektronlarının sayı minimum 14 olmalıdır. Lakin bor atomunun üç, hidrogen atomunun bir valent elektronunun olduğunu nəzərə alsaq, B₂H₆ molekulunda valent elektronlarının ümumi sayı 12-yə bərabər olacaqdır. Valent elektronlarının həqiqi sayına görə B₂H₆ molekulunun mövcud olması mümkün deyil. Lakin təcrübə göstərmişdir ki, valent elektronlarının sayı tələb olunan minimum saydan iki vahid az olmasına baxmayaraq, B₂H₆ molekulu kifayət qədər davamlıdır. Rütubət və hava iştirak etməyən şəraitdə uzun müddət saxlanıla bilər.

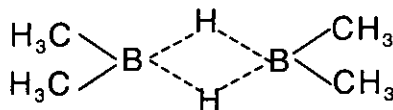
Valent rabitələri nəzəriyyəsinə görə n sayda atomların n-1 rabitə ilə birləşmələri üçün 2(n-1) valent elektronu iştirak etməlidir. Valent elektronlarının sayı 2(n-1)-dən az olan mole-

kulları valent rabitələri nəzəriyyəsi daxilində izah etmək mümkün olmadığına görə onları əskikelektronlu molekullar adlandırmışlar. Əslində «əskikelektronlu» və «artıqelektronlu» molekullar anlayışlarının elmi əsası yoxdur. Belə terminlərin yaranması valent rabitələri nəzəriyyəsinin tətbiq sahəsinin məhdudluğu ilə əlaqədar olmuşdur.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsi əskikelektronlu sayılan H_2^+ , B_2H_6 və s. molekulların əmələ gəlməsini asanlıqla izah edir. Diboranın infraqırmızı - (İQ-) və nüvə maqnit rezonansı (NMR-) spektrlərinə əsasən onun molekulunda iki- və üçmərkəzli rabitələrin olması aşkar edilmişdir. Dörd hidrogen atomu 1, 2, 3, 4 molekulun kənarlarında bor atomları ilə ikielektronlu ikimərkəzli rabitə ilə birləşərək eyni müstəvidə yerləşən iki BH_2 -qruplarını əmələ gətirirlər. Qalan iki hidrogen atomu (5 və 6) müstəvinin üstündə və altında simmetrik yerləşməklə bor atomları ilə eyni möhkəmiyə malik olan üçmərkəzli rabitələrlə birləşirlər. Onların hər biri iki bor atomu ilə birləşməklə hidrogen körpüsü əmələ gətirirlər:



Körpü rabitəsi əmələ gətirən iki hidrogen atomu xassələrinə görə digər dörd hidrogen atomundan fərqlənirlər. Məsələn, molekulun kənarlarında yerləşən hidrogen atomları metil qrupları ilə əvəz olunurlar:



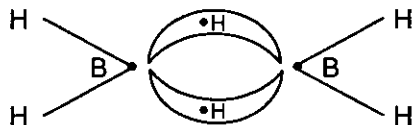
Lakin körpü əmələ gətirən hidrogen atomları belə xassəyə malik olmurlar. Onların əvəz olunması molekulun parçalanması ilə nəticələnir.

Körpü rabitəsi əmələ gətirən iki hidrogen atomu digər atomlardan bor atomları ilə əmələ gətirdikləri rabitələrin

uzunluğuna və valent bucaqlarının qiymətlərinə görə də fərqlənirlər. Körpü rabitəsini B-H-B iki elektron əmələ gətirir. Elektronlardan biri hidrogen atomuna, digəri isə bor atomlarından birinə aiddir. İki elektron üç atomu əlaqələndirir. Körpü rabitəsinin B-H rabitələrində rabitənin sayı 0,5-ə bərabərdir. Buna görə də bu rabitələr molekulun kənarlarında yerləşən B-H rabitələrinə nisbətən uzun olur.

B_2H_6 molekulunda molekul orbitalları bor atomlarının sp^3 -hibrid orbitallarından və hidrogen atomlarının 1s-orbitallarından qurulur. Molekulun kənarlarında yerləşən dörd hidrogen atomunun hər birinin 1s-orbitalı bor atomlarının müvafiq sp^3 -orbitalı ilə qapanmasından lokallaşmış rabitəyaradan σ -və rabitəzəiflədən σ^* -molekul orbitalları yaranır. Körpü rabitəsində iştirak edən hidrogen atomlarının hər birinin 1s-orbitalı bor atomlarının (B_a və B_b) sp^3 -orbitallarının kombinasiyası $[(sp^3)_a + (sp^3)_b]$ ilə üçmərkəzli rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitalları əmələ gətirir.

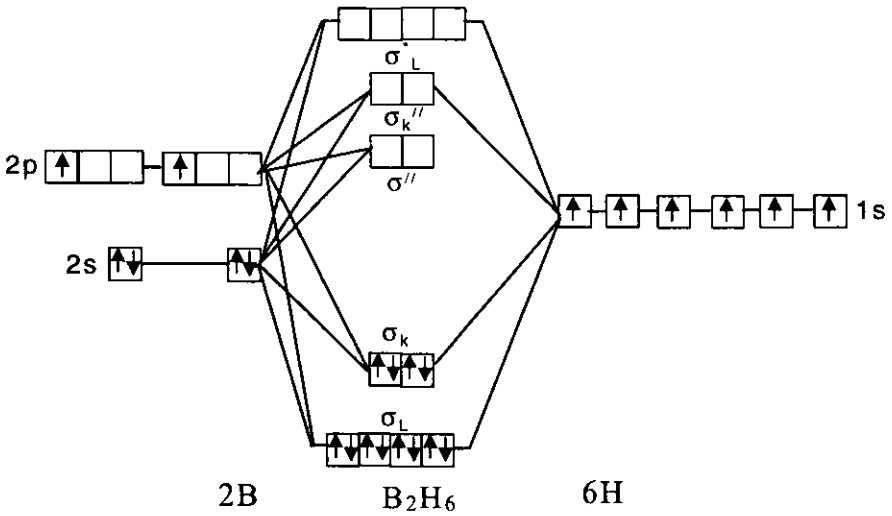
B_2H_6 molekulunda körpü rabitələrinin elektron buludlarının qrafik təsvirləri bananı xatırladır. Buna görə də onlara banan rabitələri deyilir (şəkil 60).



Şəkil 60. Diboran molekulunda körpü rabitələrinin elektron buludlarının sxemi.

Diboran molekulunun 12 valent elektronu rabitəyaradan molekul orbitallarını tamamlayır (şəkil 61). Rabitəyaradan molekul orbitallarında boş yerlərin olmaması valent elektronlarının tələb olunan sayda olduğunu göstərir. Əgər yuxarıda göstəriləyi kimi elektronların sayı 14 olsa idi, onda iki elektron rabitəyaradmayan molekul orbitallarında yerləşərdi və onların molekulun davamlılığının artmasına heç bir təsiri ol-

mazdı. Bu onu göstərir ki, diboranı əskikelektronlu birləşmə kimi qəbul etmək dođru deyil.



Şekil 61. Diboran molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi. σ_L - lokallaşmış rabit lerin MO-ı, σ_k - k rpu rabit lerinin MO-ı, σ'' - rabitəyaratmayan molekul orbitalarıdır

Molekul orbitaları nəzəriyyəsi molekulların elektron spektrlerini izah edir. Elektronlarla tutulmayan molekul orbitaları molekulun h yecanlanmış halına uyđun gəlir. Elektron spektrleri kvant nəzəriyyəsinin əsas tənliyinə ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) uyđun olaraq molekulun elektromađnit ş ularını udması nəticəsində elektronun h yecanlanaraq bir molekul orbitalından digərinə keçməsi ilə əlaqədardır. Elektron keçidləri maddələrin rəngini izah etməyə imkan verir. Maddənin rəngi elektromađnit spektrinin görünən sahəsinin ş ularının seçici udulması nəticəsində yaranır. Məsələn,  g r maddə spektrin sarı-yaşıl sahəsinin ş ularını udarsa ($\lambda = 500-600$ nm), onda onun rəngi bənövşəyi olacađdır. Buna yod molekulunu misal göstərmək olar. Yod molekulunun bənövşəyi rəngi əsasən

göstərilən sahənin udulan şüalarının təsirindən həyəcanlanan elektronun rabitəzəiflədən π^* molekul orbitalından rabitəzəiflədən σ^* molekul orbitalına keçməsinin nəticəsidir

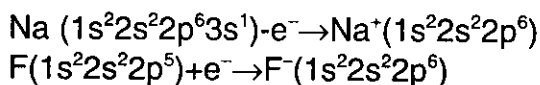
✓ 4.11. İON RABİTƏSİ

Kimyəvi elementlərin atomlarının elektron quruluşları bir-birindən fərqləndiklərinə görə onlar arasında yaranan rabitələrin xarakteri də müxtəlif olmalıdır. Bu müxtəliflikləri müəyyən etmək üçün rabitənin enerjisi, uzunluğu, dipol momenti və s. kimi təcrübi faktlardan istifadə olunur. Təcrübi faktlar kimyəvi rabitənin növünü təyin etməyə imkan verir. Kimyəvi birləşmələrdə rabitənin xarakteri öyrənilərkən kovalent və ion rabitəsi modellərindən istifadə olunur. Onlardan birincisi əvvəldə göstəriləndiyi kimi ümumiləşmiş elektron cütünün yaranmasına, ikincisi isə atomlar arasında elektron keçidinə əsaslanır.

İon rabitəsi elektromənfiliyinə görə bir-birindən kəskin fərqlənən atomlar arasında yaranır. İon rabitəsinə kovalent rabitədə polyarlığın təzahür etməsinin son həddi kimi baxılır. Kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olan atomların nüvələri arasında elektron sıxlığının elektromənfiliyi böyük olan atoma doğru tam çəkilməsi nəticəsində dipolun uzunluğu (l) rabitənin uzunluğuna (d) bərabər olur ($l=d$) və atomlar müsbət və mənfi yüklü ionlara çevrilirlər. Əks işarəli ionlar elektrostatik qüvvələrin təsiri ilə bir-birinə yaxınlaşır və molekulların əmələ gəlməsini təmin edirlər. İonlar arasında elektrostatik cəzəbetmə qüvvələrinin təsiri ilə yaranan kimyəvi rabitəyə ion rabitəsi deyilir.

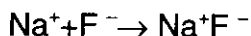
Elementlərin elektromənfiliklərinin dövrü xarakterli olması onların elektron almaq və ya elektron verməklə gedən kimyəvi reaksiyalarda iştirak etmək qabiliyyətlərini dövrü sistemdəki yerləri ilə əlaqələndirməyə imkan verir. Elektromənfiliyin dəyişməsinə uyğun olaraq dövrü sistemin solunda və aşağıda yerləşən elementlərin (IA və IIA qrupları) atomlarının müsbət yüklü ionlara, sağında və yuxarıda yerləşən ele-

mentlərin (IVA-VIIA qrupları) atomlarının isə mənfi yüklü ionlara çevrilmək meyli güclüdür. Kossel nəzəriyyəsinə görə neytral atom elektron verdikdə və ya özünə elektron birləşdikdə qonşu təsirsiz qazın davamlı elektron konfigurasiyasına malik olur. Elektromənfiliklərinə görə bir-birindən kəskin fərqlənən natrium və flüor atomları kimyevi qarşılıqlı təsirdə olduqda natriumun yeganə valent elektronu flüora keçir və nəticədə elektron quruluşlarına görə neon atomuna oxşar olan Na^+ və F^- ionları əmələ gəlir:

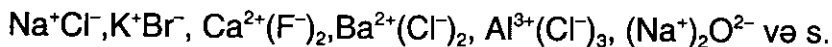


Göründüyü kimi, natrium və flüor atomları ion halında davamlı elektron konfigurasiyasına malik olurlar. Buna görə də natrium ionundan Na^+ ikinci elektronu qoparmaq və ya flüor ionuna F^- ikinci elektronu birləşdirmək böyük enerji tələb edir.

Na^+ və F^- ionlarının bir-birinə elektrostatik cəzb olunmaları nəticəsində ion birləşməsi Na^+F^- əmələ gəlir:



Kosselin ion rabitəsi nəzəriyyəsinə görə atomun verdiyi və ya aldığı elektronun sayı ion valentliyi adlanır. Qələvi metallar +1, qələvi - torpaq metalları +2, üçüncü qrupun elementləri +3, altıncı qrupun elementləri -2 valentlik göstərilir. Bu elementlərin dövri sistemdə mövqeyini nəzərə alsaq, onların binar birləşmələrinin formullarını aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Dövri sistemdə yalnız təsirsiz qazlara yaxın yerləşən elementlər onların elektron konfigurasiyasına malik olan ionlar əmələ gətirirlər. IIA və IIIA qruplarının elementləri səkkiz elektronlu konfigurasiyalı ionlara çevrilmək üçün müvafiq olaraq 2 və 3 elektron verməlidirlər. Məsələn, maqnezium atomunun Mg^{2+} - ionuna çevrilməsi üçün birinci və ikinci ion-

laşma enerjisinin cəminə bərabər olan enerji sərf edilməlidir (7,6 +15,0=22,6 eV). Alüminium atomundan Al^{3+} ionunun əmələ gəlməsinə sərf olunan enerji I,II və III ionlaşma enerjilərinin cəminə bərabərdir ($I_1+I_2+ I_3=6,0+18,8+ 28,4=53,2$ eV). Çoxyüklü anionların əmələ gəlməsi prosesində isə bir neçə elektrona hərisliyin qiymətinə bərabər olan miqdarda enerji ayrılmalı və ya udulmalıdır. Məsələn, oksigen atomunun birinci və ikinci elektrona hərisliyi müvafiq olaraq 1,47 və -7,6 eV, kükürd atomunun isə 2,15 və -3,5 eV-a bərabərdir.

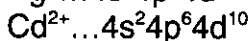
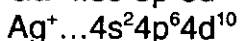
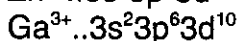
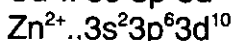
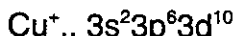
Göstərilən misallardan belə təsəvvür yarana bilər ki, bir atomun bir neçə dəfə ionlaşmasına sərf olunan enerjinin başqa atomun həmin sayda elektrona hərisliyində ayrılan enerjisindən böyük olduğuna görə ion birləşmələrinin əmələ gəlməsi üçün əlverişli sayıla bilməz. Lakin nəzərə alınmalıdır ki, çoxyüklü ionların elektrostatik yaxınlaşması prosesində böyük miqdarda enerji ayrıldığına görə qarşılıqlı təsirdə olan atomlardan ion birləşmələri əmələ gələrkən yekun enerjinin dəyişməsi bu prosesin getməsi üçün əlverişli şərait yaradır.

Elektroneytral atom ion halına keçdikdə ölçüsü dəyişir. Valent elektronlarını verən neytral atom kationa çevrilir və radiusu kiçilir. Neytral atom özünə elektron birləşdirməklə aniona çevrildikdə radiusu böyüyür. Kationun ölçüsü qonşu təsirsiz qazın ölçüsündən kiçik olur. Məsələn, natrium ionunun ölçüsü neon atomunun ölçüsündən kiçikdir. Buna səbəb natriumun nüvəsinin yükünün neon atomunun nüvəsinin yükünə nisbətən böyük olmasıdır. Nüvənin yükü böyük olduqda elektron təbəqəsi nüvəyə güclü cəzb olunur. Anionlarda isə başqa hal yaranır. Məsələn, flüor ionunun ölçüsünün neon atomunun ölçüsündən böyük olması flüorun nüvəsinin müsbət yükünün neona nisbətən kiçik olması ilə izah olunur. Neon atomunun ölçüsü natrium ionu ilə flüor ionu arasında orta mövqe tutur.

Müsbət yüklü ionun növbəti elektronu verməsinə daha çox enerji sərf olunur. Mənfi yüklü ionun növbəti elektronu birləşdirməsi isə daha çətin olur. Buna səbəb ionun mənfi yükü-

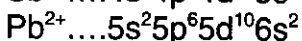
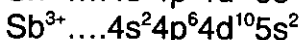
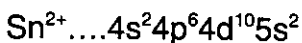
nün artması ilə əlaqədar olaraq elektronların itəlməsidir. Göstərilən səbəblərə görə kiçik dövrlərin ortalarında yerləşən elementlər təsirsiz qazların elektron konfigurasiyasına oxşar quruluşlu ionlar əmələ gətirmirlər. Bu elementlərin atomları əsasən kovalent rabitəli molekullar əmələ gətirirlər.

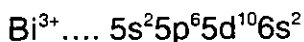
Biratomlu davamlı anionlar təsirsiz qazların elektron konfigurasiyasına malik olurlar. Bəsit kationlar da belə quruluşdadır, lakin başqa quruluşlu kationlar da mövcuddur. İon birləşmələrinin tədqiqi göstərmişdir ki, davamlı ion rabitəsinin əmələ gəlməsi üçün səkkizelektronlu təbəqənin formalaşması yeganə hal deyildir. Keçid metallarının əmələ gətirdikləri ionların (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} və s.) xarici elektron təbəqəsi tamamlanmamış vəziyyətdə olmasına baxmayaraq, onların əmələ gətirdikləri ion birləşmələri bərk halda və məhlullarda belə davamlı olur. Böyük dövrlərin bəzi metallarının atomlarından müəyyən sayda elektron qoparıldıqda xarici elektron konfigurasiyası $ns^2 np^6 nd^{10}$ olan davamlı ionlar əmələ gəlir. Belə hallarda kationun elektron quruluşunu izah etmək üçün tam dolmuş enerji yarımsəviyyələrinin davamlılığı haqqında təsəvvürlərdən istifadə olunur. Göstərilən elektron quruluşuna malik olan ionların bəziləri aşağıda verilir:



Göstərilən halların hər birində ionun xarici elektron örtüyü yalnız tamamlanmış yarımsəviyyələrdən ibarətdir və ən yüksək enerji səviyyəsində 18 elektron olur.

Dövri sistemdə keçid metallarından sonra yerləşən elementlər elektron konfigurasiyası $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^2$ olan ionlar əmələ gətirirlər. Onlardan bəziləri aşağıda verilir:





Beləliklə, ion rabitəsini izah edərkən təsirsiz qazların atomlarında olduğu kimi davamlılığı yüksək olan tam dolmuş yarımşəviyyələrə malik ion quruluşundan istifadə etmək əlverişlidir.

İon rabitəli birləşmələrin öyrənilməsi göstərmişdir ki, rabitənin 100% ion xarakterli olması mümkün deyil. Kosselin ion rabitəsi nəzəriyyəsinə görə ion rabitəli birləşmələrdə kation və anionun effektiv yükləri müvafiq olaraq $\delta+1$ və $\delta-1$ olmalıdır. Lakin təcrübədə alınan nəticələrə əsasən dəqiq müəyyən edilmişdir ki, ionların həqiqi effektiv yükü nəzəri təsəvvürlərə əsaslanan qiymətlərlə müqayisədə kiçik olur. Məsələn, litium-flüoridin (LiF) quruluşunun öyrənilməsi göstərmişdir ki, elektron buludunun təxminən 0,1 hissəsi ionlar arasında sahədə qalır. Bu onu göstərir ki, elektromənfiliklərinə görə bir-birindən kəskin fərqlənən atomların əmələ gətirdikləri ion birləşmələrində elektronun elektromənfililiyi böyük olan atoma tam keçməsi baş vermir. Yalnız birtərəfli polyarlaşma nəticəsində rabitənin elektron buludu elektromənfililiyi böyük olan atom tərəfə yerini dəyişir. Elektronun bir atomdan digərinə tam keçməsi elektronun dalğa xassəsi və əmələ gələn ionların yüklərinin bir-birinin elektron təbəqəsinə təsiri ilə izah olunur. Kimyəvi rabitə haqqında müasir nəzəriyyələr ion rabitəsinin birtərəfli polyarlaşma nəticəsində kovalent rabitədən əmələ gəldiyini izah edir. Buradan belə nəticə çıxır ki, elektromənfililiyi ilə fərqlənən atomlar arasında kimyəvi rabitə ion və kovalent rabitələrin vəhdətindən ibarət olur.

Litium-flüoriddə (LiF) ionların effektiv yükü $\delta\text{Li}^+=+0,9$ və $\delta\text{F}^-=-0,9$, fransium-flüoriddə $\delta\text{Fr}^+=+0,94$ və $\delta\text{F}^-=-0,94$, natrium-xloriddə $\delta\text{Na}^+=+0,8$ və $\delta\text{Cl}^-=-0,8$ olduğu aşkar edilmişdir. Bu məlumatlar göstərir ki, litium-flüoriddə rabitə 90 % ion, 10 % kovalent, fransium-flüoriddə 94 % ion, 6 % kovalent, natrium-xloriddə isə 80 % ion, 20 % kovalent xarakterlidir. Başqa ion birləşmələrində də ionların effektiv yükü öyrənilmişdir.

Qarşılıqlı təsirdə olan atomların elektromənfiliklərinin fərqi böyük olduqda rabitənin ion xarakteri də böyük olur. Aşağıda atomların elektromənfiliklərinin fərqi ilə rabitənin ion xarakteri arasında əlaqə verilmişdir:

Elementlərin elektromənfiliklərinin fərqi:	0	0,6	1,2	1,8	2,2	2,6
Rabitənin ion xarakteri, %:	0	7	25	47	61	74

Elektromənfiliklərinin fərqi 1,9-dan böyük olan birləşmələrdə rabitənin ion xarakteri üstünlüyə malik olur.

İkinci elektrona hərisliyi mənfi olan atomların çoxyüklü ionlarının (məsələn, O^{2-} , N^{3-} və s.) mövcud olması mümkün deyil. Lakin çoxyüklü mürəkkəb ionlar (məsələn, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} və s.) mövcuddur. Belə ionların mövcud olması onların yükünün delokallaşması ilə izah olunur. Delokallaşma nəticəsində ionun tərkibinə daxil olan atomların hər birinin effektiv yükü elektronun yükündən (-1) böyük olur.

Kovalent rabitədən fərqli olaraq ion rabitəsi aşağıdakı əlamətlərinə görə xarakterizə olunur:

- 1) ionları əhatə edən sferik sahə bütün istiqamətlərdə bərabər olduğuna görə istiqamətlənmir;
- 2) qarşılıqlı təsirdə olan ionların qüvvə sahələri tam istifadə olunmadığına görə doymuşluğa malik olur;
- 3) ion birləşmələrində koordinasiya ədədi atomların elektron quruluşu ilə deyil, qarşılıqlı təsirdə olan ionların radiuslarının bir-birinə nisbətlərinə görə təyin olunur. Birləşmədə

ion radiuslarının nisbətləri $\frac{rA^-}{rK^+}$ və ya $\frac{rK^+}{rA^-}$ kritik nisbətlər

adlanır. Kritik nisbətlər koordinasiya ədədinin ən yüksək qiymətini təyin etməyə imkan verir. Məsələn,

$$\frac{rCl^-}{rK^+} = \frac{0,181}{0,098} = 1,85 \text{ və ya } \frac{0,098}{0,181} = 0,54 \text{ qiymətləri natrium-}$$

xlorid kristalında ionların altı koordinasiyalı olmalarına uyğun gəlir.

İon birləşmələri bərk halda müsbət və mənfi yükləri fəzada qanunauyğun yerləşən kristallardan ibarət olur. İon kristal qəfəsinin qovşaqlarında müəyyən qaydada növbələşən müsbət və mənfi ionlar yerləşir. İon birləşmələri elektrostatik qarşılıqlı təsirlər hesabına mövcud olur. İon kristal qəfəsində ionların vəziyyəti onlara təsir edən cəzbetmə və itələmə qüvvələri ilə təyin olunur. Müxtəlif işarəli qonşu ionlar bir tərəfdən cəzbetmə qüvvələrinin təsiri ilə elektron örtükləri «toxunana» qədər bir-birinə yaxınlaşır, digər tərəfdən də onların elektron örtükləri və daha kiçik məsafədə isə atom nüvələri bir-birini itələyir. İon kristallarında eyni işarəli ionların bir-birini itələməsi də baş verir. Belə şəraitdə ion kristallarının davamlılığı müxtəlif işarəli ionlar arasında məsafənin eyni işarəli ionlar arasında məsafəyə nisbətən qısa olması ilə izah olunur. Beləliklə də, ion birləşmələrində cəzbetmə qüvvələri itələmə qüvvələrinə üstün gəlməklə ion rabitəsinin yaranmasını təmin edir.

İon rabitəsinin uzunluğu ionlar arasındakı məsafə ilə təyin olunur. İki atom nüvəsi arasında məsafə iki ionun radiuslarının cəminə bərabərdir. Bu məsafədə cəzbetmə və itələmə qüvvələri tarazlaşır. İon kristallarında iki A^{2+} və B^{2-} ionlarından ibarət olan sistemin cəzbetmə enerjisi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$E_{\text{cəz.}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (\text{IV.26})$$

Burada r -ionlararası məsafədir. Sistemin enerjisi bu məsafədən asılıdır. İonlararası məsafə kiçildikcə itələmə qüvvəsi sürətlə artır. Buna görə də sistemin tam enerjisi təyin olunarkən itələmə enerjisi nəzərə alınır:

$$E_{\text{itə.}} = b e^{-ar} \quad (\text{IV.27})$$

Burada a və b hər bir ionun təbiətindən asılı olan sabit ədədlərdir.

Sistemin tam enerjisi cəzbetmə və itələmə enerjilərinin cəminə bərabərdir:

$$E = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r} + b e^{-ar} \quad (\text{IV.28})$$

Sistemin tam enerjisinin minimum qiyməti ionlar arasında tarazlıq məsafəsinə uyğun gəlir. Minimum enerjinin əks işarə ilə götürülmüş qiymətinə uyğun gələn enerji ion rabitəsinin enerjisini xarakterizə edir. (IV.28) tənliyində dəyişiklik etdikdə rabitə enerjisini xarakterizə edən tənlik alınır:

$$E_{\text{rab.}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{c}\right) \quad (\text{IV.29})$$

burada r_0 - *tarazlıq məsafəsi*, c - *sabit kəmiyyətdir*, ionların növündən asılı olaraq $c \geq 9$ qiymətlərini alır.

Bərk halda olan ion birləşməsinin rabitə enerjisi onun kristal qəfəsinin enerjisini xarakterizə edir. Kation və anionların ölçüləri kiçildikcə kristal qəfəsinin enerjisi artır. 9-cu cədvəldə qələvi metalların halogenidlərinin qəfəs enerjisi verilir. Cədvəldən görüldüyü kimi MI, MBr, MCl, MF və ya CsF, RbF, KF, NaF, LiF sırasında qəfəs enerjisi artır. Birinci sırada halogen ionlarının, ikinci sırada isə soldan sağa doğru qələvi metalların ionlarının radiusları kiçilir. İon kristal qəfəsinin enerjisinin dəyişməsi yalnız ionların elektrostatik cəzb olunmasından deyil, həmçinin eyni işarəli ionların bir-birini itələməsindən də asılıdır. Enerjinin dəyişməsinə hər bir ionun onu əhatə edən elektrik sahəsinin təsirindən deformatsiyaya uğraması da təsir göstərir. Sonuncu iki faktor ionların bir-birinə nisbətən yerləşməsindən və onların ion potensialından asılı olur. İon potensialı ionun yükünün onun radiusuna nisbəti ilə təyin olunur. İon potensialının qiyməti nə qədər böyük olarsa, ionun yaratdığı elektrik sahəsi də bir o qədər böyük olar.

İon birləşmələri elektrostatik qarşılıqlı təsirlər nəticəsində əmələ gəldiklərinə görə onların məhulları və kristallarında molekullar olmur. Buxarlanma zamanı müsbət və mənfi yüklü ionlar kondensləşmiş fazanı cüt-cüt tərk edirlər. Bu proses energetik baxımdan əlverişlidir, ona görə ki, ionların tək-tək

ayrılmasına daha çox enerji sərf edilməlidir. Qaz halında ion cütüləri heqiqi molekullar əmələ gətirirlər. Qələvi metalların halogenidləri qaz fazasında molekul halına keçdikdə kation və anion arasında məsafə kiçilir və nəticədə rabitənin möhkəmliyi artır. Qaz fazasında NaCl molekulunda kation və anion arasında birqat rabitə yaranır. NaCl kristalında isə hər bir kationun cəzətmə qüvvəsi onu əhatə edən altı anion arasında paylandığına görə (anionun da cəzətmə qüvvəsi altı kation arasında paylanır) kation-anion yaxınlaşması rabitənin 1/6-ni təşkil edir. Buna görə də NaCl kristalında kation-anion cütü arasında rabitə NaCl molekulunu ilə müqayisədə 0,4-0,6 Å uzun olur.

Cədvəl 9

Qələvi metalların halogenidlərinin kristal qəfəslərinin enerjisi, kC/mol

Anion \ Kation	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	1030	845	800	747
Na ⁺	905	764	735	690
K ⁺	803	705	673	635
Rb ⁺	773	681	658	619
Cs ⁺	740	658	633	602

İon birləşmələri yüksək ərimə temperaturuna malik olurlar. Onları təşkil edən hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri olduqca böyükdür. Kristal təşkil edən ionlar arasında elektrostatik qüvvələrin enerjilərinin cəmi adi kimyəvi reaksiyaların (məsələn, karbonun yanması, hidrogenin oksigenlə partlayışla birləşməsi və s.) enerjisindən böyük olur. İon birləşmələri bərk halda yüksək bərkliyə və kövrəkliyə malik olurlar. İonlar arasında mövcud olan qarşılıqlı təsir qüvvələrini dəf etmək üçün yüksək temperatur tələb olunur. Buna görə də ion kristalları yüksək temperaturda əriyir. Məsələn, NaCl 800°C-də, CaF₂ 880° C-də əriyir və s.

İon birləşmələrinin elektrikkeçiriciliyi onların vəziyyətinə asılı olaraq dəyişir. Maddənin elektrikkeçiriciliyi onun daxilində elektronların və ya başqa yüklü hissəciklərin yerdəyişməsindən asılı olur. Bərk halda ion birləşmələrində ionlar arasında cəzətmə qüvvələri xarici elektrik sahəsinin təsir qüvvəsindən böyük olduğuna görə onlar elektriki keçirmir və ya pis keçirirlər. Lakin ion birləşmələrinin məhlulları və ərintiləri kation və anionların nizamsız qarışığından ibarət olur. Xarici elektrik sahəsinin təsirindən ionlar yerlərini sərbəst dəyişirlər. Buna görə də ion birləşmələrinin məhlulları və ərintiləri elektrik cərəyanını yaxşı keçirirlər, onlar ikinci növ keçiricilərdir.

İon birləşmələrinin mühüm xassələri onları əmələ gətirən atomların ion halına keçmələri ilə əlaqədar olaraq sıçrayışla keyfiyyət dəyişikliyinə məruz qalmaları ilə əlaqədardır. İon halına həyəcanlanma kimi baxılır. İonlar yüksək aktivliyə malik olurlar. Məhlullarda ionlar arasında reaksiyalar sürətlə gedir.

Tamamlanmış elektron konfigurasiyasına malik olmayan keçid elementlərinin ionları (məsələn, Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} və s.) sferik simmetriyaya malik olurlar. Buna görə də onların maqnit momenti olur. Lakin təsirsiz qazların elektron konfigurasiyasına malik olan ionlar sferik simmetriyalı olduqlarına görə onların maqnit momenti sıfır bərabər olur.

İonların xassələri neytral atomların xassələrindən fərqlənir. Məsələn, brom bəsit maddə halında (Br_2) güclü zəhərdir, brom ionu (Br^-) isə müalicə əhəmiyyətinə malikdir.

4.12. POLYAR RABİTƏ

Kvant mexanikası və müasir fiziki tədqiqat üsullarının köməyi ilə müxtəlif molekullar və ion birləşmələrində kimyəvi rabitənin öyrənilməsi göstərmişdir ki, ion və kovalent rabitə arasında kəskin sərhəd qoymaq mümkün deyil. Kimyəvi rabitə haqqında müasir nəzəriyyələrə görə (VRN, MON, KSN və başqa yaxınlaşma üsulları) qarşılıqlı təsirdə olan atomlar

arasında rabitə yaranarkən onların valent elektronlarının vəziyyətində dəyişiklik yaranır. Lakin bu dəyişiklik müxtəlif ola bilər. Əgər rabitəni əmələ gətirən elektron buludları yenidən təşkil olunduqdan sonra hər iki atoma eyni dərəcədə aid olarsa, onda ideal kovalent rabitə yarana bilər. Bəsit maddələrin eyninüvəli ikiatomlu molekullarında (H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 və s.) kovalent rabitəni əmələ gətirən elektron cüt-lərinin hər iki atoma eyni dərəcədə aid olması mümkündür. Belə halda elektronların mənfi yüklərinin «ağırlıq mərkəzləri» nüvələrin müsbət yüklərinin «ağırlıq mərkəzləri» ilə üst-üstə düşür. Elektrik yüklərinin rabitəyə münasibətdə simmetrik yerləşməsi nəticəsində rabitə qeyri-polyar (apolyar) olur. Əsl həqiqətdə ideal kovalent rabitənin yaranması mümkün deyil. İki eyni atomdan ibarət olan molekullarda elektron sıxlığının zamana görə bərabər paylanması orta hesabla mövcud olur, lakin qısa zaman fasiləsində götürdükdə yükün sıxlığı gah bir atomda, gah da digər atomda çox ola bilər (rezonans).

Müxtəlif atomlardan təşkil olunan molekullarda elektron sıxlığının paylanması qeyri-bərabər olur. Belə halda yüklərin paylanmasının simmetriyası pozulur, nəticədə müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq mərkəzləri bir-birinin üstünə düşür, dipol əmələ gəlir. Məsələn, halogenlərin hidrogenli birləşmələrində ümumiləşmiş elektron cütünün halogen atomuna tərəf yerini dəyişməsi nəticəsində molekulun halogen olan hissəsi nisbi mənfi yükə, hidrogen atomu olan hissəsi isə nisbi müsbət yükə malik olur. Belə molekullar iki qütblü olduqlarına görə xarici maqnit sahəsində oriyentasiya (səmtlənmə) olunurlar. Molekulda elektron cütünün elektromənfililiyi böyük olan atoma tərəf yerini dəyişməsi nəticəsində əmələ gələn kovalent rabitəyə polyar rabitə deyilir.

Polyar molekullara bir-birindən müəyyən məsafədə yerləşən, qiymətlərinə görə bərabər, lakin işarələrinə görə müxtəlif olan ($\delta+$ və $\delta-$)iki elektrik yükündən ibarət dipollar (iki qütblü) kimi baxılır. Elektrik yükləri arasındakı məsafəyə dipolun uzunluğu (l) deyilir. Rabitənin polyarlıq dərəcəsi dipol momenti (μ) ilə xarakterizə olunur. Dipol momenti

dipolun uzunluğunun (l) elektronun yükünün mütləq qiymətinə ($q=1,60 \cdot 10^{-19}$ Kl) vurma hasilinə bərabərdir: $\mu=ql$. Məsələn, əgər $l(\text{H-Cl})=0,022$ nm və ya $22 \cdot 10^{-12}$ m olarsa, onda $\mu(\text{H-Cl})=1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 22 \cdot 10^{-12}=3,52 \cdot 10^{-30}$ Kl·m olar.

Dipol momenti kulonmetrlə (Kl·m) və ya debayla (D) ölçülür. Dipol momentinin vahidi Hollandiya alimi Peter Debayın şərəfinə debay (D) qəbul edilmişdir. Müsbət və mənfi yükləri bir-birindən 10^{-10} m məsafədə yerləşən ikiatomlu molekulun dipol momenti $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10}=1,6 \cdot 10^{-29}$ Kl·m və ya 1,6 D-ya bərabərdir. Debay kulonmetrdən 10^{29} dəfə böyükdür.

İki müxtəlif atomdan ibarət olan molekularda rabitə-yaradan elektronlar elektromənfiyyəti böyük olan atoma tərəf çəkilmiş olur. Buna görə də molekulun elektrik dipol momenti vektorial (istiqamətlənmiş) kəmiyyətdir. Dipol momentini kimyada atomların nisbi yükləri ilə və ya müsbət yükdən mənfi yükə doğru istiqamətlənmiş vektor kimi göstərmək qəbul olunmuşdur:



Təcrübədə molekulun elektrik dipol momentini təyin etmək üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Dipol momentini ölçərkən molekulun daimi dipol momenti və xarici elektrik sahəsinin təsirindən yaranan dipol momenti nəzərə alınır. Daimi dipol momenti müxtəlif səbəblərdən yaranır. Bunlara müsbət və mənfi yüklərin mərkəzlərinin üst-üstə düşməsi, kovalent rabitə əmələ gətirən atomların yüklərinin bir-birindən çox fərqlənməsi, hibridləşmənin təsirindən elektron buludlarının simmetriyasının dəyişməsi, hibridləşmənin rabitədə iştirak etməyən elektron cütlərinə təsiri və s. aiddir. Daimi dipol momenti olan molekularda xarici elektrik sahəsi ikiqat təsir göstərir :

- 1) əlavə polyarlaşma yaradır;
- 2) molekulun sahənin istiqamətinə oriyentasiya edir.

Molekulların elektrik dipol momenti onların dielektrik nüfuzluluğuna ϵ (dielektrik sabiti) əsasən təyin edilir. Dielektrik nüfuzluluğu verilmiş mühitdə iki elektrik yükləri arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsinin vakuuma nisbətən neçə dəfə kiçik olduğunu göstərən kəmiyyətdir. Kovalent molekullar elektrik cərəyanını pis keçirirlər. Onlara izolyatorlar və ya dielektriklər deyilir. Hər bir maddə üçün xarakterik olan dielektrik nüfuzluluğunu (ϵ) elektrik kondensatorunun köməyi ilə ölçmək mümkündür. Maddə nümunəsini kondensatorun lövhələri arasına yerləşdirdikdə kondensatorun tutumu vakuum şəraiti ilə müqayisədə artır:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (IV.30)$$

Burada ϵ -e psilon maddənin dielektrik nüfuzluluğu, C-kondensatorun vakuumdə tutumu, C_0 -kondensatorun maddə nümunəsi üçün seçilmiş şəraitdə tutumudur.

Bu hadisə belə izah olunur. Xarici elektrik sahəsinin təsirindən molekulda müsbət (nüvələr) və mənfi (elektronlar) yüklərin ağırlıq mərkəzləri bir-birindən aralanır və müvəqqəti dipol əmələ gəlir. Molekulların qütbləri elektrik sahəsində kondensatorun əks işarəli qütbləri istiqamətinə oriyentasiya olunurlar. Bu prosesə enerji sərf edilir (elektrik sahəsinin gərginliyi azalır), lakin kondensatorun tutumu artır. Xarici elektrik sahəsi götürüldükdə müvəqqəti dipol yox olur. Müvəqqəti dipol temperaturdan asılı olmur.

Maddə nümunəsi polyar olduqda kondensatorun tutumunun artmasında daimi dipollarla yanaşı, elektrik sahəsinin təsirindən molekulların deformasiyası nəticəsində yaranan əlavə dipol momenti də (induksiya dipol momenti μ_{ind}) iştirak edir. Daimi dipol momentinə malik olan molekulların elektrik sahəsində oriyentasiyası müvəqqəti dipollarda olduğu kimidir, lakin istilik hərəkəti onların oriyentasiyasını pozur. Əgər polyar maddə nümunəsi kimi su götürülmüş olarsa, suyun molekulları elektrik kondensatorunun lövhələri arasında ehtə oriyentasiya olunacaqlar ki, onların müsbət qütbü mənfi lövhəyə yönəlmiş olsun. Dipol molekulların belə oriyentasiyası

elektrik sahəsini qismən neytrallaşdırır, buna görə də onun gərginliyi azalır.

Kondensatorun lövhələrində müəyyən elektrik yükü yaratmaq üçün zəruri olan gərginlik kondensatorun lövhələrini əhatə edən mühitin dielektrik nüfuzluluğu ilə tərs mütənasibdir. Maddələrin dielektrik nüfuzluluğu müxtəlif temperaturalarda ölçülür. 25°C-də suyun dielektrik nüfuzluluğu 78,3-ə bərabərdir. Molekulun dielektrik nüfuzluluğu ilə onun polyarlığı arasında sıx əlaqə mövcuddur. Suyun dielektrik nüfuzluluğunun yüksək qiyməti onun molekulunun dipol momentinin böyük olması ilə izah olunur.

Dipol momentinin (μ) elektrik yükünün (q) nüvələrarası məsafəyə vurma hasili ilə ifadə olunduğunu nəzərə alsaq molekulda yükün effektiv paylanmasını aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$\mu = q \cdot d = Q_{\text{eff}} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot d(\text{Å}) \quad (\text{IV.31})$$

bu ifadədən effektiv yükü tapaq:

$$Q_{\text{eff}} = \frac{\mu(D)}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot d(\text{Å})}$$

burada q (kü)-elektronun yükünə bərabər olan elektrik yükü, Q_{eff} -effektiv yük, $\mu(D)$ -dipol momentinin debayla ifadə olunan qiyməti, d -nüvələrarası məsafədir. Effektiv yük bir-birindən nüvələrarası məsafədə yerləşən əks işarəli yüklərlə xarakterizə olunur. Effektiv yük elektron buludunun asimmetrikliliyini ifadə edir, şərtidir (elektron buludu delokallaşdığına görə onu nüvələr arasında «bölmək» olmaz). Effektiv yük elektronun yük vahidləri ilə ifadə olunur. Qeyri-polyar molekullarda atomların effektiv yükü $Q_{\text{eff}}=0$, ion molekullarında ionun yükünə bərabər olur, polyar molekullarda isə aralıq qiymətlər alır. Effektiv yük kovalent rabitənin polyarlaşmasının ölçüsüdür. Xarici sahənin təsirindən ion rabitəsinə uyğun olan qiymət alana qədər artır. Molekulda atomların effektiv yükü optiki spektrləri, rentgen spektrləri, nüvə maqnit rezonansı və başqa üsullarla təyin edilir. Əgər molekulun dipol momen-

ti və nüvələrarası məsafə məlum olarsa, atomların effektiv yükünü asanlıqla tapmaq olar. Məsələn, təcrübi məlumatlara görə qaz halında HCl molekulunun dipol momenti 1,1 D, nüvələrarası məsafə isə 1,27Å-ə bərabərdir. Bu qiymətləri (IV.31) tənliyində yazsaq, effektiv yükün elektronun yük vahidi ilə ifadə olunan qiymətini alarıq ($1\text{Å}=10^{-8}\text{sm}=10^{-10}\text{m}$):

$$Q_{\text{eff.}} = \frac{\mu(D)}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot d(\text{Å})} = \frac{1,1D}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10}} = 0,18$$

Bu onu göstərir ki, HCl molekulunda hidrogen və xlor atomlarının effektiv yükü müvafiq olaraq +0,18 və -0,18 yük vahidinə bərabərdir. Hidrogen-halogenidlərin molekullarında aparılan hesablamaların nəticələri 10-cu cədvəldə verilir:

Cədvəl 10

Hidrogen-halogenidlərin qaz halında dipol momenti, nüvələrarası məsafə və effektiv yükləri

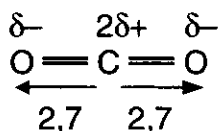
Molekul	μ, D	$d, \text{Å}$	$Q_{\text{eff.}}$
HF	1,90	0,92	0,43
HCl	1,1	1,27	0,18
HBr	0,81	1,41	0,12
HI	0,39	1,61	0,05

Cədvəldən görüldüyü kimi analog atomların eyni tipli birləşmələrində effektiv yükün və dipol momentinin qiyməti qanunauyğun dəyişir. İkiatomlu molekulları əmələ gətirən elementlər dövrü sistemdə bir-birindən nə qədər aralıda yerləşsələr, effektiv yükün qiyməti də o qədər böyük olar. Məsələn, natrium-xlorid molekulunda natrium atomu +0,8, xlor atomu isə -0,8 yük vahidi qədər effektiv yükə malikdir. Bu onu göstərir ki, NaCl molekulunda rabitə 80 % ion, 20 % kovalent xarakterlidir.

İkiatomlu molekullarda rabitənin polyarlığı ilə molekulun polyarlığı uyğun gəlir. Belə molekullarda elementlərin nisbi elektromənfilikləri nə qədər böyük olarsa, dipol momenti də o qədər böyük olar. HF, HCl, HBr, HI molekullarının dipol momenti halogenlərin nisbi elektromənfiliklərinin azalması ardıcılığına uyğun olaraq azalır (cədvəl 10).

Çoxatomlu molekullarda dipol momenti polyar rabitələrin sayı və onların istiqamətlərinə görə təyin olunur. Molekulun dipol momentinin qiymətinə rabitəyaratmayan valent elektron cütleri də güclü təsir göstərir. Buna görə də dipol momenti molekulda rabitəyaratmayan valent elektron cütlərinin və bütün rabitələrin dipol momentlərinin vektorial cəmindən ibarət olur.

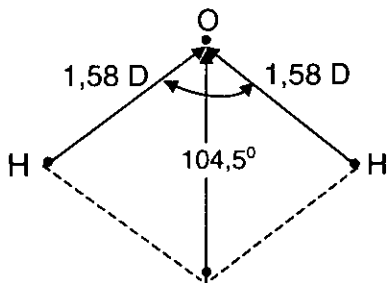
Çoxatomlu molekullarda molekulun ümumi dipol momenti ayrı-ayrı rabitələrin dipol momentindən fərqlənir və bəzi hallarda sıfıra bərabər olur. Molekulda rabitələrin dipol momentləri paraleloqram qaydası ilə toplanır (şəkil 62). Mürəkkəb molekulların dipol momentləri yalnız ayrı-ayrı rabitələrin polyarlığından deyil, həmçinin onların həndəsi quruluşlarından da asılıdır. Məsələn, xətti quruluşa malik olan CO_2 molekulunda C-O rabitələrinin polyarlığının böyük olmasına ($\mu_{\text{C-O}}=2,7\text{D}$) baxmayaraq, onun dipol momenti sıfıra bərabərdir ($\mu_{\text{CO}_2}=0$). Bu onunla izah olunur ki, CO_2 molekulu simmetrik xətti quruluşudur:



C-O rabitələrinin dipol momentləri mərkəzdən radius istiqamətinə yönəlmişlər. Oksigen atomları karbon atomundan eyni məsafədə, bir xətt üzərində yerləşirlər. Müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri üst-üstə düşür. Buna görə də CO_2 molekulu qeyri-polyardır. Lakin $\text{H-C}\equiv\text{N}$: və $:\text{S}=\text{C}=\text{O}$ molekulları xətti quruluşlu olmalarına baxmayaraq, rabitələrin uzunluğu və dipol momenti müxtəlif olduğuna görə onların hər ikisi polyardır.

Qeyri-simmetrik molekullarda dipol momentlərinin cəmi sıfırdan fərqli olur. Su molekulunda O-H rabitələrinin hər birinin dipol momenti 1,58 debaya bərabərdir. Molekulda O-H rabitələri $104,5^\circ$ -li bucaq altında yerləşirlər. Polyar O-H rabitələrinin dipol momentlərinin vektorial cəmi paraleloqramın diaqonalı ilə ifadə olunur: $\mu_{\text{H}_2\text{O}}=1,84\text{D}$. Bu onu

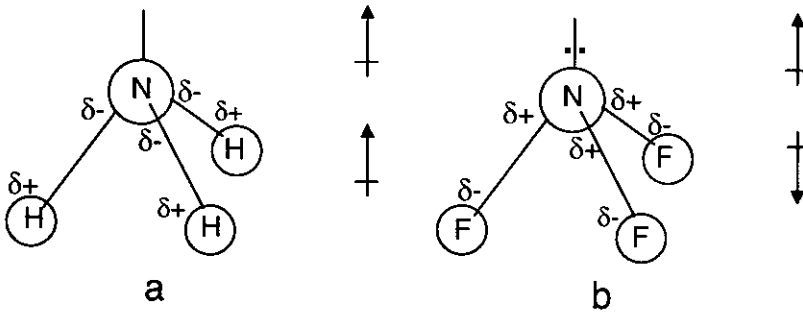
göstərir ki, müsbət və mənfi yüklərin mərkəzləri üst-üstə düşmür, molekul polyardır.



Şəkil 62. Su molekulunda O-H rabitələrinin həndəsi toplanması.

Dipol momentinin qiymətinə rabitəyaratmayan valent elektron cütlərinin təsirini quruluşları eyni və rabitələrinin dipol momentləri yaxın olan NH_3 və NF_3 molekullarında izah etmək olar. Müəyyən edilmişdir ki, N-H və N-F rabitələrinin dipol momentlərinin qiymətlərinin yaxın olmasına baxmayaraq, NH_3 molekulunun dipol momentini (1,48D) NF_3 molekulunun dipol momentini (0,2D) ilə müqayisədə çox böyükdür. Bu molekulların hər ikisi piramida quruluşudur. Lakin dipol momentlərinin göstərilən qiymətlərinə görə NH_3 və NF_3 molekullarının bir-birindən kəskin fərqlənən stereo-kimyəvi konfigurasiyaya malik olmalarına dair təsəvvür yaranır. Fəza konfigurasiyası eyni olan NH_3 və NF_3 molekullarının dipol momentlərinin fərqli qiymət almaları onunla izah olunur ki, NH_3 molekulunda N-H rabitələrinin və rabitəyaratmayan elektron cütünün dipol momentini eyni istiqamətə yönəlmişdir (şəkil 63, a). Buna görə də vektorların toplanmasında molekulun dipol momentini böyük qiymət alır. NF_3 molekulunda isə fərqli hal yaranır, belə ki, N-F rabitələrinin dipol momentləri rabitəyaratmayan elektron cütünün dipol momentinin əksinə yönəlir (şəkil 63, b). Molekulun dipol momentini onların fərqi ilə təyin olunduğuna görə kiçik qiymət alır. Bu misallardan aydın olur ki, hər hansı molekulun

təcrübədə təyin olunan dipol momentini izah edərkən bölünməyən elektron cütünün təsiri nəzərə alınmalıdır.



Şəkil 63. Rabitədə iştirak etməyən valent elektron cütünün molekulun dipol momentinə təsiri (a-NH₃, b-NF₃).

Dipol momentini molekulu xarakterizə etmək üçün istifadə olunan əsas parametrlərdən biridir. Belə ki, dipol momentinin təcrübədə məlum olan qiyməti molekulda yükün paylanması (effektiv yük), kimyəvi rabitənin xarakterini (ion, polyar və ya qeyri-polyar), fəza quruluşunu və reaksiya qabiliyyətini təyin etməyə imkan verir. Qeyri-polyar molekulların daimi dipol momentini olmur. Onlarda dipolun uzunluğu və dipol momentini sıfıra bərabər olur ($l=0$, $\mu=0$). Polyar molekullarda dipol momentinin qiyməti sıfırdan böyük olur ($\mu>0$) və 3,5-4D-a qədər artır. İon birləşmələrində bu qiymət 4÷11D sərhəddində dəyişir. Atomlarda elektromənfiliklərin fərqi böyük olduqda birtərəfli polyarlaşma yaranır. Belə ki, rabitənin elektron sıxlığı elektromənfiliyi böyük olan atoma tərəf maksimum çəkilir və atomlar müsbət və mənfi yüklü ionlara çevrilirlər. Nəticədə molekulun elektroasimetriyası artır, nüvələrarası məsafə böyüyür, dipol momentinin qiyməti 11D-a qədər yüksəlir və rabitə ion xarakterli olur.

Elektronun dalğa xassəsinə görə qeyri-polyar, polyar və ion rabitələrinin əmələ gəlmə mexanizmində əsaslı fərq yoxdur. Bu rabitə növləri yalnız molekulda elektron buludunun polyarlaşma dərəcəsinə görə fərqlənilir. Əmələ gələn molekullarda dipolun uzunluğu və dipol momentini

müxtəlif olur. Bəzi molekulların dipol momentləri 11-ci cədvəldə verilir.

Cədvəl 11.

Bəzi molekulların dipol momentləri

Molekul	μ , D	Molekul	μ , D	Molekul	μ , D
H ₂	0	NH ₃	1,48	O ₃	0,53
N ₂	0	PH ₃	0,58	H ₂ O	1,84
CH ₄	0	AsH ₃	0,13	H ₂ S	1,02
CCl ₄	0	HF	1,90	SO ₂	1,59
CO	0,11	HCl	1,1	SO ₃	0
CO ₂	0	HBr	0,81	SF ₄	0,63
CS ₂	0	HI	0,39	SF ₆	0

Cədvəldən görüldüyü kimi eyni tipli molekullarda, məsələn HF, HCl, HBr, HI dipol momenti atomların elektromənfiliklərinin fərqiə mütənasibdir. Göstərilən molekullarda atomların elektromənfiliklərinin fərqi müvafiq olaraq 1,9; 0,9; 0,7; 0,4 elektronvolta bərabərdir.

Rabitənin polyarlıq dərəcəsi l/d nisbəti ilə də təyin edilir. Bu ifadənin köməyi ilə alınan qiymətlər 0÷1 sərhəddində dəyişə bilər. 0 qiyməti rabitənin yalnız kovalent qeyri-polyar, 1 qiyməti isə yalnız ion xarakterli olduğunu göstərir. Qalan aralıq qiymətlər rabitənin kovalent və ion xarakterli olmasını və onların pay nisbətərini ifadə edir. Məsələn, HCl molekulunda dipolun uzunluğunun $l=0,225 \text{ \AA}$, rabitənin uzunluğunun isə $d=1,27 \text{ \AA}$ olduğunu bilərək, rabitənin ion və kovalent xarakterini aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

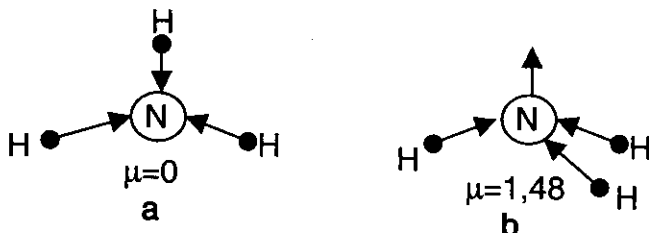
$$I = \frac{l}{d} \cdot 100 = \frac{0,225}{1,27} \cdot 100 = 18 \%$$

Əgər rabitənin 18 faizi ion xarakterlidirsə, onda onun qalan hissəsi kovalent xarakterli olacaqdır: $100-18=82\%$.

Dipol momenti molekulda yalnız rabitənin xarakterini deyil, həmçinin fəza konfigurasiyasını da təyin etməyə imkan verir. Məsələn, ammonyak molekulunun yastı və ya piramida quruluşuna malik olduğunu təsəvvür etmək olar (şəkil 64). Lakin bu quruluşlardan eləsi seçilməlidir ki, onun dipol

momenti təcrübədə tapılan dipol momentinin qiymətinə yaxın olsun. Əgər yastı quruluş (şəkil 64, a) seçilərsə, onda ammonyak molekulunun dipol momentini sıfır bərabər olmalıdır. Lakin təcrübədən alınan nəticəyə görə ammonyakın dipol momentinin 1,48 D olduğu təsdiq edilmişdir. Dipol momentinin bu qiyməti ammonyak molekulunun piramida quruluşu olduğunu göstərir (şəkil 64,b).

Molekulda dipol momentinin mövcud olması və onun qiyməti kimyəvi rəbitənin fəzada istiqamətlənməsinə görə təyin edilir. Dipol momentinin qiymətinə görə molekulların *sis-* və *trans-* izomerlərini fərqləndirmək olur. Dipol momentindən kimyada maddələrin reaksiya qabiliyyətinin müəyyən edilməsində istifadə olunur. Dipol momentinin qiyməti böyük olan molekullar yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olmaları ilə fərqlənirlər.



Şəkil 64. Ammonyak molekulunun yastı (a) və piramida (b) quruluş modellərinin dipol momentləri

Maddələrin xassələri onları əmələ gətirən molekulların polyarlığından asılı olur. Polyar molekullardan təşkil olunan bərk maddələr və mayələrdə molekullararası qarşılıqlı təsirlər ionlararası qarşılıqlı təsirləri xatırladır. Polyar molekullar ele oriyentasiya olunurlar ki, onlardan birinin müsbət qütbü digərinin mənfi qütbünə yaxın yerləşsin. Polyar molekullar arasında cəzibmə qüvvələri böyük olduğuna görə onların əmələ gətirdikləri bərk maddələr qeyri-polyar molekullardan təşkil olunan bərk maddələrə nisbətən yüksək ərimə və qaynama temperaturuna malik olurlar.

4.12.1. POLYARLAŞMA

Yuxarıda göstəriləyi kimi atom, molekul və ya ionları xarici elektrik sahəsində yerləşdirdikdə müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq mərkəzləri əvvəlki vəziyyətlərinə nisbətən yerlərini dəyişir («ayrılırlar») və bir-birindən l məsafədə yerləşirlər. Bu hadisə polyarlaşma adlanır. Polyarlaşma nəticəsində induksiyanmış dipol yaranır. Onun qiyməti induksiyanmış momentə bərabər olur:

$$\mu_i = q l_i \quad (IV.32)$$

Burada μ_i -induksiyanmış dipol momenti, q (kü)-elektrik yükü ($q=1,6 \cdot 10^{-19}$ Kl və ya $4,8 \cdot 10^{-10}$ elektrostatik yük vahidi), l_i -induksiyanmış dipolun uzunluğudur.

İnduksiyanmış dipolun qiyməti xarici sahənin gərginliyindən asılı olur:

$$\mu_i = \alpha F \quad (IV.33)$$

Burada F -elektrik sahəsinin gərginliyi, α -polyarlaşmadır.

Polyarlaşma molekulun elektron buludunun həcmi xarakterizə edir. Fiziki mahiyyətinə görə polyarlaşma molekulun elektron buludunun elektrik sahəsinin təsirindən yerini dəyişməsinin ölçüsüdür. $\alpha=10^{-25} \cdot 10^{-23} \text{sm}^3$ sərhədində dəyişir. Məsələn, $\alpha_{F^-}=0,97 \cdot 10^{-24} \text{sm}^3$, $\alpha_{I^-}=7,55 \cdot 10^{-24} \text{sm}^3$, $\alpha_{Na^+}=0,19 \cdot 10^{-24} \text{sm}^3$, $\alpha_{C_s^+}=2,56 \cdot 10^{-24} \text{sm}^3$. α kimyada maddələrin quruluşunun öyrənilməsində istifadə olunan mühüm kəmiyyətdir.

Atom, molekul və ionların polyarlaşması onların təbii formasını dəyişir və ya deformasiyaya uğradır. Hissəciyin deformasiyası nəticəsində yaranan polyarlaşma deformasiya polyarlaşması adlanır. Deformasiya polyarlaşması elektron buludunun və nüvələrin, həmçinin atom qruplarının (məsələn, NH_2 , NO_2 , OH və s.) əvvəlki vəziyyətlərinə nisbətən yerlərini dəyişməsini xarakterizə edir. Buna görə də deformasiya polyarlaşması (α_d) elektron (α_{el}) və atom (α_a) polyarlaşmalarının cəminə bərabər olur:

$$\alpha_d = \alpha_{el} + \alpha_a \quad (IV.34)$$

Atom polyarlaşması molekulda rabitənin uzunluğu və bucağın dəyişməsinə səbəb olur. Lakin nüvələr elektronlara nisbətən az mütehərrik olduqlarına görə çox hallarda atom polyarlaşması nəzərə alınmır və $\alpha_d \approx \alpha_{el}$ qəbul edilir.

Deformasiya polyarlaşması bütün molekullar üçün xarakterikdir. Daimi dipol momentinə malik olan polyar molekullarda xarici elektrik sahəsinin təsirindən yaranan deformasiya polyarlaşmasından başqa oriyentasiya polyarlaşması da olur. Oriyentasiya polyarlaşması (α_{or}) mütləq temperaturla tərs mütənasibdir:

$$\alpha_{or} = -\frac{\mu}{3kT} \quad (IV.35)$$

Dipol momentinə malik olan molekullar elektrik sahəsində paralel yerləşməyə çalışırlar. Lakin tənlikdən görünürdü ki istilik hərəkəti oriyentasiya prosesinə mane olur.

Beləliklə, molekulun tam polyarlaşması aşağıdakı kimi yazılır:

$$\alpha = \alpha_d + \alpha_{or} = \alpha_d + \frac{\mu}{3kT} \quad (IV.36)$$

Tam polyarlaşmanı Debay tənliyindən tapmaq olur:

$$P = \left(\frac{4\pi n}{3}\right) \left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad (IV.37)$$

Burada p-tam polyarlaşma, $n \sim 10^{23} \text{ sm}^{-3}$ -də olan molekulların sayıdır. Tənliyin hər iki tərəfini molekul kütləsinin sıxlığa nisbətine vurduqda tam molyar polyarlaşma P_M alınır:

$$P_M = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad (IV.38)$$

Tənlikdə $\frac{nM}{\rho}$ ifadəsi N-lə əvəz edilmişdir.

Qeyri-polyar molekulardan təşkil olunan maddələrin tam molyar polyarlaşması Klauzius-Mosotti tənliyi ilə ifadə olunur:

$$P_M = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho} \quad (\text{IV. 39})$$

Bu ifadəyə görə molyar polyarlaşma temperaturdan asılı olmur. Lakin təcrübədə çoxatomlu molekulaların molyar polyarlaşmasının temperaturdan asılı olması təsdiq edilmişdir. Belə faktı Debay həmin molekularda sabit dipol momentinin olması ilə izah etmişdir.

(IV.37) və (IV.38) tənliklərini bərabərləşdirsək, tam molyar polyarlaşma üçün aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = P_M \quad (\text{IV. 40})$$

Burada ε (e psilon)-dielektrik nüfuzluluğu, M -maddənin molekul kütləsi, ρ (ro)-sıxlığı, N -Avogadro ədədi, K -Bolsman sabiti, T -mütləq temperaturdur. Bu tənlik molyar polyarlaşma (P_M), dielektrik nüfuzluluğu (ε) və dipol momenti μ arasında əlaqənin mövcudluğunu ifadə edir. Göründüyü kimi polyar maddələrin molyar polyarlaşması mütləq temperaturla tərs mütənəsbdir.

Molekulda elektron sıxlığının yerdəyişməsi nəticəsində yaranan polyarlaşma effekti (elektron polyarlaşması) kimyada geniş tətbiq olunur. Hər hansı molekul və ya ion üçün xarici elektrik sahəsi başqa polyar molekulun və ya ionun elektrik sahəsi ola bilər. Müəyyən edilmişdir ki, bütün ionlar başqa ionların elektrik sahəsinin təsirindən polyarlaşırlar. İonun daxili təbəqəsinin elektronları nüvə ilə möhkəm birləşdiklərinə görə başqa ionun elektrik sahəsinə düşdükdə birinci yaxınlaşmada yalnız xarici elektron təbəqəsi deformasiya olunur. Xarici elektron təbəqələri mütəhərrik olurlar. Onlar nüvədən uzaq məsafədə yerləşdikdə polyarlaşma artır.

Elektron təbəqəsinin deformasiyası ionun elektron quruluşundan asılıdır. Elektron təbəqələrinin sayının artması,

radiusun böyüməsi, tamamlanmamış və ya 18 elektronlu təbəqənin yaranması deformasiyanı asanlaşdırır.

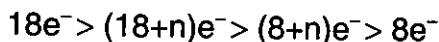
Neytral atoma elektron birləşdikdə elektron buludunun ölçüsü böyüyür və onun deformasiyası üçün əlverişli şərait yaranır. Mənfi yükünün qiyməti böyük olan anionlar asanlıqla deformasiya olunurlar. Məsələn, S^{2-} ionunun deformasiyası Cl^- ionuna nisbətən yüksəkdir. Yükləri eyni olan halogenid ionlarının radiusları böyüdükcə polyarlaşma uyğun olaraq artır:

Anion	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$r, \text{Å}$	1,33	1,81	1,96	2,20
α, sm^3	1,9	6,7	9,6	13,7

Müsbət yüklü ionlar neytral atomlar və mənfi yüklü ionlara nisbətən çətin deformasiya olunurlar. Xarici elektron təbəqəsi təsirsiz qazlara uyğun olan çoxvalentli kationların (Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} və s.) deformasiyası zəif olur. Təcrübədə müəyyən edilmişdir ki, xarici elektron təbəqəsində 18 elektron olan kationlar (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} və s.) asanlıqla polyarlaşırlar. Elektron təbəqələrinin sayı eyni olan ionların (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+}) deformasiyası müsbət yükün qiyməti artdıqca azalır.

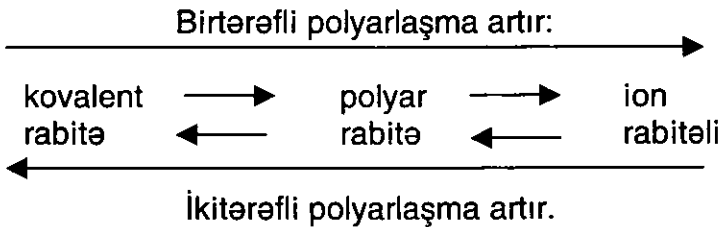
Hər bir ion onu əhatə edən başqa ionlara polyarlaşdırıcı təsir göstərir. İonun polyarlaşdırıcı təsiri onun yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyindən asılı olur. Müsbət yüklü ionların polyarlaşdırıcı təsiri neytral atomlar və mənfi yüklü ionlara nisbətən böyük olur. Bu onlarda elektron çatışmamazlığının olması ilə əlaqədardır. Onlarda nüvənin müsbət yükü elektronların sayından çox olduğuna görə elektron örtüyünün nüvə ilə əlaqəsi möhkəm olur.

Müsbət yüklü ionların polyarlaşdırıcı təsiri onların xarici elektron təbəqələrinin quruluşundan asılı olaraq aşağıda göstərilən sıra üzrə soldan sağa doğru azalır:



Bu sıraya uyğun olaraq xarici elektron təbəqəsində 18 və ya $18+2$ elektron olan Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} və s. ionlar qüvvətli, 8-dən 18-ə qədər elektron olan Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} və s. ionlar orta qüvvətli, 8 elektron olan K^+ , Na^+ , Rb^+ , Sc^{3+} , Ba^{2+} , Al^{3+} və s. ionlar isə zəif polyarlaşdırıcılardır.

Anionların polyarlaşdırıcı təsiri böyük olmur. Əgər kation və anion arasında qarşılıqlı təsir zamanı kation da deformasiya olunursa, onda ikitərəfli polyarlaşma yaranır. İkitərəfli polyarlaşma hadisəsi ion rabitəsinin zəifləməsinə, kovalent rabitənin güclənməsinə səbəb olur. İonların ikitərəfli polyarlaşması nəticəsində onlar arasında məsafə kiçilir. İonların polyarlaşması yüksək olduqda elektron sıxlığının nüvələrarası fəzada lokallaşması artır və nəticədə onlar arasında rabitənin kovalent xarakteri üstünlüyə malik olur. Beləliklə, polyarlaşma prosesində bir rabitə növü başqasına çevrilir. Bu onu göstərir ki, kimyəvi rabitənin növləri arasında kəskin sərhəd qoymaq mümkün deyil. Məsələn, AgCl kristallarında gümüş və xlor ionları arasında ion rabitəsi mövcud olur. Bu birləşmə buxar halına keçdikdə ion rabitəsi kovalent rabitə ilə əvəz olunur. Polyarlaşma nəticəsində bir rabitə növünün başqasına çevrilməsinin sxemi aşağıda verilir:



İkitərəfli polyarlaşma maddənin kristal qəfəsinin yenedən qurulmasına və ionun koordinasiya ədədinin dəyişməsinə səbəb olur. Belə ki, polyarlaşma gücləndikdə binar birləşmələrdə ionların koordinasiya ədədi kiçilir, ion kristal qəfəsindən molekul kristal qəfəsinə keçid yaranır.

Polyarlaşmanın yaratdığı effektə görə qeyri-üzvi birləşmələrin davamlılığı, rəngi və s. xassələrini izah etmək

mümkün olur. Yod ionunun I^- deformasiya qabiliyyəti yüksək olduğuna görə yodidlər davamsız olurlar. Hidratlaşmış müsbət yüklü ionun polyarlaşdırıcı təsiri güclü olduqda su molekullarından proton ayrılır və zəif əsasın duzunun hidrolizi nəticəsində əsasi duz və ya metalın hidroksidi əmələ gəlir:



Bəzi turşuların (H_2CO_3, H_2SO_3, HNO_2) davamsızlığı hidrogen ionunun H^+ güclü polyarlaşdırıcı təsirinə görə izah olunur. Kiçik ölçülü hidrogen ionu xlor və ya oksigen kimi ionların elektron təbəqəsinə cəzb olunduqda onların deformasiyası azalır. Zəif turşunun (məsələn, H_2CO_3) hidrogen ionu ilə birləşən oksigen ionuna ikinci hidrogen ionu birləşdikdə oksigenin deformasiyasının kiçilməsi nəticəsində CO_3^{2-} ionunun davamlılığı azalır və turşu molekulu H_2O ayırmaqla parçalanır.

Müxtəlif atomlardan ibarət olan molekulların rəngi bir çox faktorlardan asılı olur. Onlardan ən əhəmiyyətli ionların polyarlaşdırıcı təsiridir. Qələvi və qələvi – torpaq metallarının ionları zəif polyarlaşdırıcı təsire malik olduqlarına görə onların birləşmələri ağ rəngdədir. Misin halogenli birləşmələrinin rəngi onların elektron təbəqələrinin deformasiyasının artması ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) ardıcılığına uyğun olaraq güclənir.

Oksigen ionunun (O^{2-}) polyarlaşmasının yüksək olması $(8+n)e^-$ elektron quruluşuna malik olan d-elementlərinin oksidlərini rənglərinə görə fərqləndirməyə imkan verir. O^{2-} ionunun yalnız birləşmələrdə mövcud olması mümkündür. Sərbəst halda oksigen ionunun əmələ gəlməsi ($O+2e^- \rightarrow O^{2-}$) 652,7 kC enerji udulmasını tələb edir ki, bu da energetik baxımdan əlverişli deyil. Lakin oksigen atomuna bir elektronun birləşməsi ekzotermik olduğuna görə ($O+e^- \rightarrow O^-+142,3$ kC) əlverişlidir. Birləşmələrdə O^{2-} ionu O^- ionunun müsbət yüklü ionun elektrik sahəsinin təsirindən əlavə polyarlaşması nəticəsində əmələ gəlir. d-

elementlərinin oksid və sulfidlərinin intensiv rəngləri O^{2-} və S^{2-} ionlarının asanlıqla deformasiya olunmalarına görə izah edilir.

Seqnet duzu adlanan çaxır turşusunun Na, K duzunun $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ kristallarında özünəməxsus elektrik xassəsi aşkar edilmişdir. Sonralar məlum olmuşdur ki, seqnet elektriki bəzi başqa duzlar üçün də (məsələn, $BaTiO_3$, KH_2PO_4 və s.) xarakterikdir. Bərk halda dielektrik sayılan belə maddələrdə elektrik xassəsinin olması polyarlaşma faktoruna görə izah olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, onlarda elektrik sahəsindən asılı olmayaraq spontan (öz-özünə, təbii) polyarlaşma yaranır. Maddənin molekul və ya ionlarının elektrik dipol momentləri daxili elektrik sahəsinin təsirindən kiçik sahələrdə bir-birinə doğru oriyentasiya olunurlar. Xarici elektrik sahəsi olmadıqda hissəciklərin oriyentasiyası nizamsız olur. Lakin zəif elektrik sahəsi təsir etdikdə onlar sahənin qüvvə xətti istiqamətinə oriyentasiya olunurlar və nəticədə maddə polyarlaşır.

4.13. KOORDİNASIYA RABİTƏSİ HAQQINDA NƏZƏRİYYƏLƏR

4.13.1. KOORDİNASIYA NƏZƏRİYYƏSİ

Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi, xassələri və stereokimyasına dair müasir təsəvvürlərin əsası İsveç alimi Alfred Verner tərəfindən qoyulmuşdur. A.Verner 1893-cü ildə klassik valentlik nəzəriyyəsinə əlavə valentlik (hazırda koordinasiya rabitəsi adlanır) anlayışını daxil etməklə koordinasiya nəzəriyyəsini kəşf etmişdir. Koordinasiya nəzəriyyəsinin əsas müddəalarına görə kompleks birləşmələrdə mərkəzi atomun (kompleksmələgətirici ion) onu əhatə edən atom və ya atom qrupları ilə rabitəsi əsas və əlavə valentliklər vasitəsi ilə yaranır. Əsas və əlavə valentlik göstərmək elementlərin əksəriyyəti üçün xarakterikdir. Kimyəvi birləşmə əmələ gə-

lärkən atomlar əsas və əlavə valentliklərini doydurmağa meyilli olurlar. Vernerə görə, atomlar əsas valentliklərini doyurduqdan sonra əlavə valentlik göstərirlər. Əlavə valentlik atomun tamamlayıcı, qalıq valentliyidir. Onun vasitəsilə sərbəst mövcud ola bilən molekullar birləşərək kompleks birləşmələri əmələ gətirirlər: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2$ və s. Elementlərin əsas valentliyi anionlarla, əlavə valentliyi isə həm anionlar və həm də neytral molekullarla tamamlana bilər. Müasir terminologiyada əsas valentlik elementin oksidləşmə dərəcəsinə, əlavə valentlik koordinasiya ədədinə uyğun gəlir.

Verner göstərmişdir ki, atom əsas və əlavə valentlik qüvvələri vasitəsilə fəzanın bütün istiqamətlərində təsir etməklə atom və ya atom qrupları ilə müntəzəm əhatə olunmağa çalışır. O, bu hadisəni koordinasiya, belə xassəyə malik olan atomları isə mərkəzi atom adlandırmışdır. Mərkəzi atomla bilavasitə birləşən atom və ya atom qruplarının (liqandlar) sayını onun koordinasiya ədədi adlandırmaq qəbul olunmuşdur. Verner kompleks birləşmənin molekulunda iki sferanı fərqləndirməyi təklif etmişdir: mərkəzi atoma bilavasitə yaxın yerləşən ion və ya molekulların əmələ gətirdiyi daxili koordinasiya sferası (birinci); kompleks ionun yükünü neytrallaşdıran qruplardan ibarət olan xarici sfera (ikinci). O, daxili koordinasiya sferasının sərhəddini kvadrat mötərizə ilə göstərmişdir: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ və s.

Verner koordinasiya ədədi 6 və 4 olan kompleks birləşmələrin müvafiq olaraq oktaedr və kvadrat quruluşlu olduqlarını əsaslandırmış və onların izomer formalarını sintez etmişdir.

Beləliklə, Vernerə görə, kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinin əsas səbəbi mərkəzi atomun əlavə valentlik göstərməsidir. Əlavə valentliyin əmələ gəlməsi və onun fiziki mahiyyətini yalnız kimyəvi rəbitənin və valentliyin elektron nəzəriyyəsi kəşf olunduqdan sonra (Kossel və Luis, 1916) izah etmək mümkün olmuşdur.

4.13.2. ELEKTROSTATİK NƏZƏRİYYƏ

Kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitəni elektron təsəvvürləri əsasında izah edən ilk nəzəriyyə Kosselin ion rabitəsi ideyası əsasında yaranmışdır. Kossel göstərmişdir ki, kompleks birləşmə kompleksəmələgətirici ilə əks işarəli ionlar və ya polyar molekullar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirlər nəticəsində əmələ gəlir. Kosselə görə, koordinasiya rabitəsi də adi kimyəvi rabitə kimi (heteropolyar) elektrostatik xarakterlidir. Onlar yalnız əmələgəlmə proseslərinə görə fərqlənirlər. Belə ki, adi kimyəvi rabitə əmələ gələrkən elektronlar bir atomdan başqa atoma keçir. Lakin koordinasiya rabitəsinin yaranmasında belə hadisə baş vermir.

Komplekslərdə kimyəvi rabitənin elektrostatik xarakteri olmasına dair təsəvvürlər Kossel və Maqnus tərəfindən 1916-1922-ci illərdə inkişaf etdirilmişdir. Kossel və Maqnusa görə, kompleksəmələgətirici və liqandlar müəyyən yükə və kütləyə malik olan, deformasiya olunmayan kürələrdir. Onlar arasında qarşılıqlı təsirlər Kulon qüvvələri ilə məhdudlaşır. Kompleksəmələgətirici ilə liqandlar arasında cəzətmə qüvvələri, kompleksəmələgətiricini əhatə edən liqandlar arasında itələmə qüvvələri mövcuddur. Cəzətmə qüvvələri itələmə qüvvələrini tarazlaşdırdıqda davamlı kompleks əmələ gəlir.

Kossel və Maqnus komplekslərdə elektrostatik qarşılıqlı təsirləri nəzərə alaraq, Kulon qanununa əsasən, kompleksəmələgətirici ilə liqanlar arasında rabitə enerjisini hesablamışlar. Onlar müxtəlif komplekslərdə rabitə enerjisinin qiymətlərinə əsaslanaraq metalların kompleks birləşmələrinin əmələ gəlməsi, koordinasiya ədədi, davamlılığı və liqandların fəzada yerləşməsinin nəzəri izahını vermişlər. Müəyyən edilmişdir ki, koordinasiya ədədinin qiyməti kompleksəmələgətirici ionun və liqandların yükündən asılı olaraq dəyişir. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, oksidləşmə dərəcəsi +1, +2 və +3 olan kompleksəmələgətiricilərin L-tipli (bir koordinasiya yeri tutan) liqandlarla əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrdə onların koordinasiya ədədi müvafiq olaraq 2, 4, 4 və 6 (5 də ola bilər) olur. Kossel və Maqnus 2, 4 və 6 koordi-

nasiya ədədlərinin geniş yayıldığını və onların müvafiq olaraq xətti, tetraedr və oktaedr quruluşlu komplekslərə uyğun olduqlarını göstərmişlər.

Kulon qanunu əsasında sadə elektrostatik qarşılıqlı təsirlərə görə aparılan nəzəri hesablamalar yalnız ion birləşmələri üçün daha dəqiq nəticələr almağa imkan verir. Lakin sadə elektrostatik nəzəriyyənin kovalent rabitəli birləşmələri izah etmək imkanları məhduddur. Fayans, Van Arkel və başqaları polyarlaşma təsəvvürlərini daxil etməklə elektrostatik nəzəriyyəni inkişaf etdirmişlər. Müəyyən edilmişdir ki, polyarlaşma nəzərə alınmadıqda kompleksin yalnız sadə elektrostatik qarşılıqlı təsirlərə görə nəzəri hesablanmış rabitə enerjisi, onun təcrübədə təyin olunmuş rabitə enerjisindən az olur. Məsələn, sadə elektrostatik hesablamaya görə $[Ag(NH_3)]^+$ kompleksinin rabitə enerjisi $[Ag(H_2O)]^+$ kompleksinin rabitə enerjisindən kiçikdir. Buradan belə nəticə çıxarmaq olar ki, sulu məhlullarda $[Ag(NH_3)]^+$ kompleksinin əmələ gəlməsi mümkün deyil. Lakin polyarlaşmanı nəzərə aldıqda $[Ag(NH_3)]^+$ kompleksinin rabitə enerjisi $[Ag(H_2O)]^+$ kompleksinin rabitə enerjisindən 10% böyük olur. Sulu məhlulda ammoniyak molekulunun gümüşün akvakompleksinin daxili sferasında su molekulunu asanlıqla əvəz etməsi alınan nəticənin doğru olduğunu təsdiq edir.

Polyarlaşma təsəvvürləri komplekslərin davamlılığını müqayisə etməyə imkan verir. Göstərilən tərkiblərə uyğun komplekslərin əmələ gəlməsi Ag^+ ionunun yaratdığı elektrostatik sahənin gücündən və H_2O , NH_3 molekullarının hər birinin dipol momentinin ümumi qiymətindən asılıdır. Xarici elektron təbəqəsində 18 elektron olan Ag^+ ionu güclü polyarlaşdırıcı təsirə malik olması ilə xarakterizə olunur. H_2O molekulunun daimi dipol momentinin (P) böyük (1,84) olmasına baxmayaraq polyarlaşması zəifdir. Lakin daimi dipol momentinin qiyməti 1,46 olan NH_3 molekulunun polyarlaşması yüksək olduğuna görə sahənin təsirindən əmələ gələn induksiyanmış dipol momentinin (P') qiyməti böyük olur. Beləliklə, sulu məhlullarda $[Ag(NH_3)]^+$ komplek-

sinin əmələ gəlməsinin səbəbi NH_3 molekulunun ümumi dipol momentinin ($P+P'$) H_2O molekuluna nisbətən böyük olmasıdır. Buradan görünür ki, polyarlaşma nəticəsində rabitə möhkəmlənir.

· Xarici elektron təbəqəsində 8 elektron olan kationların (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} və s.) polyarlaşdırıcı təsirləri zəif olduğuna görə onların yaratdığı induksiyanmış dipolun qiyməti böyük olmur. Belə halda ammonyak molekulunun ümumi dipol momenti su molekulunun ümumi dipol momentindən kiçik olur. Buna görə də göstərilən kationlar su molekulları ilə davamlı hidratlar əmələ gətirirlər.

Beləliklə, Kossel-Maqnus nəzəriyyəsinə polyarlaşma təsəvvürlərinin daxil edilməsi kompleksəmələgətirici və dipol molekulların elektron quruluşunu və onlar arasında qarşılıqlı təsirlər nəticəsində yaranan dəyişiklikləri nəzərə almaqla kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi və davamlılığını izah etmək imkanlarını müəyyən dərəcədə genişləndirdi. Lakin, polyarlaşma faktorunu nəzərə aldıqda belə elektrostatik nəzəriyyə kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsini yalnız keyfiyyətcə izah etməyə imkan verir. Elektrostatik nəzəriyyə kompleks birləşmələrin maqnit xassələrini, rəngini və s. izah edə bilmir.

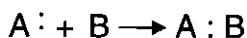
Kimyəvi rabitə haqqında müasir nəzəriyyələr elektrostatik qarşılıqlı təsirlərlə yanaşı hissəciklərin kvant-mexaniki xarakterli olmasını da nəzərə alır. Elektrostatik nəzəriyyənin kvant-mexanikasının müvafiq müddəaları ilə əlaqəli inkişafı kristal sahəsi nəzəriyyəsinin yaranmasına gətirib çıxarmışdır.

4.13.3. SİCVİK NƏZƏRİYYƏSİ

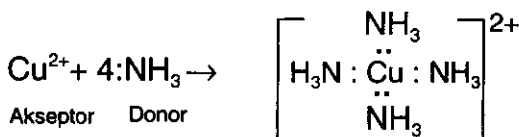
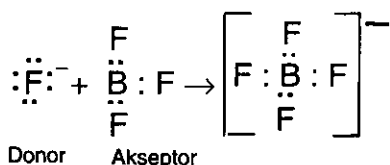
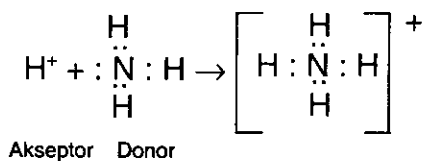
Amerika alimi Luisin 1916-cı ildə kəşf etdiyi kovalent rabitə nəzəriyyəsini sonralar ingilis alimi Nevil-Venset Sicvik inkişaf etdirmişdir. Buna görə də bəzən kovalent rabitə nəzəriyyəsi Luis-Sicvik nəzəriyyəsi kimi təqdim olunur. Sicvik bəsit molekullarda atomların səkkizelektronlu davamlı təbəqəyə malik olmalarına dair müddəanı kompleks birləşmələrə tətbiq etmişdir. O, göstərmişdir ki, kompleksəmələgəlmə nəticəsində kompleksin mərkəzi ionunda davamlı elektron

konfigurasiyasının yaranmasını təsirsiz qazın elektron təbəqəsində elektronların sayı ilə müqayisə etmək olar. Sıvıya görə komplekslərdə davamlı konfigurasiyanın yaranmasının əsas səbəbi onlarda adi kovalent rabitədən başqa donor-akseptor rabitəsinin də mövcud olmasıdır.

Donor-akseptor rabitəsi adi kovalent rabitədən yalnız rabitədə iştirak edən elektronların mənşəyinə görə fərqlənir. Belə ki, adi kovalent rabitədə A və B atomları arasında ümumi elektron cütünün əmələ gəlməsində hər atomun bir elektronu iştirak edir. Donor-akseptor rabitəsində isə ümumi elektron cütünü əmələ gətirən elektronlar atomlar arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir yaranana qədər onlardan birinə aid olur.

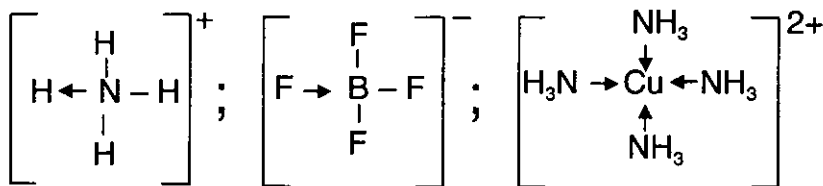


Donor-akseptor rabitəsi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak etməyən valent elektron cütü (bölünməyən) olan atom və ya ionlarla təsirsiz qazların davamlı elektron konfigurasiyasına malik olmayan atom və ya ionlar arasında yaranır. Belə ki, kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı atom (və ya ion) özünün bölünməyən elektron cütünü tamamlanmamış orbitali olan başqa atomla (və ya ionla) ümumi elektron cütünün yaranmasına verir. Bölünməyən elektron cütünün ümumi elektron cütünə çevrilməsi nəticəsində hər iki atom (ion) təsirsiz qazın elektron konfigurasiyasına malik olur. Elektron cütünü verən atom və ya iona donör (donare-bağışlamaq), qəbul edən atom və ya iona akseptor (akceptare-almaq) deyilir. Sıvı atomlardan birinə aid olan bölünməyən valent elektron cütünün başqa atomla ümumiləşməsi nəticəsində yaranan rabitəni koordinasiya rabitəsi adlandırmışdır. Donör və akseptor atom və ya ionların iştirakı ilə yaranan koordinasiya rabitəsinə donör-akseptor rabitəsi deyilir. Kovalent rabitə nəzəriyyəsinə görə kompleks ionlarda donör-akseptor rabitəsinin (koordinasiya) sxemləri aşağıdakı kimi göstərilir:



Luis-Sicvik nəzəriyyəsinə görə, kimyəvi rabitə bütün hallarda ümumi elektron cütü vasitəsilə yaranır. Buradan belə nəticə çıxır ki, ümumi elektron cütünün əmələ gəlməsində bir atomun (koordinasiya rabitəsi) və ya hər iki atomun (adi kovalent rabitə) elektronlarının iştirak etməsindən asılı olmayaraq rabitənin fiziki mahiyyəti eyni olduğuna görə eyni liqandların mərkəzi atomla əmələ gətirdikləri rabitələrin enerjisi bərabər olmalıdır. Təcrübi faktlar bu müddəanın doğru olduğunu təsdiq etmişdir. Lakin mərkəzi atomla birləşən liqandlar müxtəlif olduqda, rabitələrin fiziki mahiyyətinin eyni olmasına baxmayaraq, onlar enerjilərinə görə fərqlənirlər.

Kompleks ionlarda adi kovalent rabitəni düz xətlə, donor-akseptor rabitəsini oxla göstərmək qəbul olunmuşdur. Ox atom və ya ionun bölünməyən elektron cütünün akseptor atom və ya iona tam keçməsinə deyil, donor-akseptor rabitəsinin əmələ gəlməsində istifadə olunduğunu göstərir:



Sicvik metalların kompleks birləşmələrinin əmələ gəlməsini və davamlılığını izah edən nəzəriyyə hazırlamışdır. O, göstərmişdir ki, kompleksmələğətiricinin liqandları özünə birləşdirməsi onun elektronlarının sayı qonşu təsirsiz qazın atom nömrəsinə bərabər olana qədər davam etməlidir. Sicvik kompleksmələğətiricinin kompleksdə malik olduğu elektronların sayını onun effektiv atom nömrəsi (EAN) adlandırmışdır.

Effektiv atom nömrəsi kompleksmələğətirici ionun elektronları ilə liqandların koordinasiya rabitəsinin yaranmasına verdikləri elektronların cəminə bərabərdir. Liqandların verdikləri elektronların sayı onların dentatlığına (dentatus – dişli olan) görə təyin olunur. Bir dentatlı liqandın 2 (:NH₃), iki dentatlının 4 (: NH₂CH₂CH₂ N̄H₂) və s. bölünməyən elektron cütü olur. Bu məlumatları nəzərə alaraq, [Fe(CN)₆]⁴⁻ kompleksində Fe(II) ionunun effektiv atom nömrəsini hesablayaq:

Fe atomunun elektronlarının sayı 26

Fe (II) ionunun elektronlarının sayı 26-2=24

Liqandların elektronlarının sayı 6(:CN) 2·6=12

[Fe(CN)₆]⁴⁻ kompleksində Fe (II) ionunun

EAN=24+12=36

Fe(II) ionunun effektiv atom nömrəsinin kriptonun atom nömrəsinə bərabər olması [Fe(CN)₆]⁴⁻ kompleksinin davamlı olduğunu göstərir. Belə qanunauyğunluq çoxlu sayda başqa komplekslərdə də müşahidə olunur. Lakin göstərilən qanunauyğunluqdan çoxlu sayda kənarçıxma halları da mövcuddur. Məsələn, [Cr(NH₃)₆]³⁺ (EAN=33), [Co(SCN)₄]²⁻ (EAN=33), [Fe(CN)₆]³⁻ (EAN=35), [Ni(CN)₄]²⁻ (EAN=34) və s. komplekslərdə kompleksmələğətiricilərin effektiv atom nömrələri qonşu təsirsiz qazın atom nömrəsinə bərabər olmadıqlarına baxmayaraq, onlar davamlıdırlar.

Effektiv atom nömrəsindən metal karbonilləri və onların törəmələrinin öyrənilməsində daha geniş istifadə olunur. Təcürübi faktlardan məlum olmuşdur ki, metal karbonitlərinin tərkibini effektiv atom nömrəsinin köməyi ilə daha dəqiq təyin etmək mümkündür. Məsələn, manqanın karbonilində manqan atomunun effektiv atom nömrəsi ona yaxın olan kriptonun

elektronlarının sayına (36) bərabər olmalıdır. Əgər manqan atomu özünə 5 CO molekulu birləşdirərsə, onda onun effektiv atom nömrəsi $25+10=35$ olar. 6 CO molekulunun birləşməsi mümkün deyil. Manqanın karbonil kompleksinin əmələ gəlməsi üçün eyni sayda CO molekulu birləşdirən iki manqan atomları arasında kovalent rabitə yaranır. Mn-Mn rabitəsinin elektron cütü hər iki atoma eyni dərəcədə aid olduğuna görə onların hər birində kriptonun elektron konfigurasiyası formalaşır və nəticədə $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$ tərkibli dimer əmələ gəlir.

Sicvikin effektiv atom nömrəsi haqqında nəzəriyyəsi bəzi kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini yalnız keyfiyyətə izah etməyə imkan verir. Bu nəzəriyyə yalnız kompleksəmələgətiricinin elektronlarının sayının dəyişməsinə əsaslandığına görə kompleks birləşmələrin fiziki və kimyəvi xassələrini izah edə bilmir. Buna baxmayaraq, Sicvikin kimyəvi rabitə haqqında nəzəriyyələrin yaranması və inkişafında böyük xidmətləri olmuşdur. Onun donor-akseptor rabitəsi ideyası sonralar təsdiq olunmuş və kvant-mexaniki təsəvvürlər əsasında inkişaf etdirilmişdir.

4.13.4. KRİSTAL SAHƏSİ NƏZƏRİYYƏSİ

Kristal sahəsi nəzəriyyəsi (KSN) elektrostatik nəzəriyyənin (Kossel, Maqnus) kvant-mexaniki modelidir. Bu nəzəriyyəni alman alimi Bete 1929-cu ildə ion kristal qəfəsinə malik olan bərk maddələrin xassələrini öyrənərkən kəşf etmişdir. Kristal sahəsi, nəzəriyyəsi kompleks birləşmələrə 1932-ci ildən tətbiq olunmağa başlamışdır. Van-Flek, Şlap və başqaları kompleks birləşmələrin maqnit nüfuzluluğunu təyin etmək məqsədi ilə KSN-dən istifadə etmişlər. 1950-ci ildən başlayaraq, kimyaçılar (İlze, Orgel, Balxauzen və başqaları) kristal sahəsi nəzəriyyəsini kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi, quruluşu və xassələrinin öyrənilməsinə tətbiq etməklə onu inkişaf etdirmişlər. Kristal sahəsi nəzəriyyəsinin köməyi ilə

kompleks birləşmələrin optiki, maqnit, elektrik, termodinamik və s. xassələrini izah etmək mümkün olmuşdur.

Kristal sahəsi nəzəriyyəsinin əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. Kompleks birləşmələrin tərkib hissələri arasında ion-ion, ion-dipol qarşılıqlı təsirləri mövcuddur.
2. Liqandlar quruluşu olmayan, elektrik sahəsi yaradan nöqtəvi yüklərdir.
3. Mərkəzi ion – kompleksəmələgətirici nüvəsi və elektron quruluşu olan kvant-mexaniki sistemdir.

Kristal sahəsi nəzəriyyəsi tərkibində d- və ya f-yarımşəviyyəsi tamamlanmayan ionlar olan sistemlərə tətbiq olunur. Elektrostatik nəzəriyyədən fərqli olaraq kristal sahəsi nəzəriyyəsi kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi və xassələrini yalnız sadə elektrostatik qarşılıqlı təsirlərə görə deyil, liqandların elektrik sahəsinin təsirindən kompleksəmələgətirici ionun elektron quruluşunda əmələ gələn dəyişikliyi nəzərə almaqla izah edir. Müəyyən gərginlik və simmetriya ilə xarakterizə olunan sahənin təsirindən mərkəzi ionun elektronlarının energetik vəziyyətində əmələ gələn dəyişiklik kvant-mexaniki xarakterli olduğuna görə onu yalnız kvant-mexanikasının nəzəriyyə və hesablama üsullarının köməyi ilə izah etmək mümkündür.

Keçid elementlərinin kompleks birləşmələrinin (bərk halda və ya məhlullarda) spektrləri həyəcanlanma üsulu ilə təhlil olunur. Həyəcanlanma üsulu kompleks birləşmələrin enerji səviyyələrini təyin etməyə imkan verir. Kristal sahəsi nəzəriyyəsinə liqand sahəsinə (və ya kristal sahəsi) yerləşdirilmiş sərbəst mərkəzi ionun elektron konfigurasiyasında əmələ gələn dəyişikliyə həyəcanlanma kimi baxılır. Buna görə də mərkəzi ionun d-elektronlarının enerjisi və dalğa funksiyasını təyin edərkən sistemin tam hamiltonuna (H) sahənin yaratdığı həyəcanlanma potensialı (V) daxil edilir:

$$H=H_{\text{ser.}}+V \quad (\text{IV. 41})$$

Burada $H_{\text{ser.}}$ – sərbəst mərkəzi ionun hamiltonudur.

$$H = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \frac{ze}{r_i} + \xi(r_i) L_i \cdot S_i + V(r_i) \right] + \sum_{i < j} g(i, j) \quad (IV.42)$$

Burada $\xi(r_i) L_i \cdot S_i$ – spin-orbital qarşılıqlı təsirləri göstərir. $\xi_{(r_i)}(k_{si})$ – elektronun yalnız radius dəyişəninə (r) funksiyası olub, elektronun hərəkət etdiyi sferik-simmetrik sahənin tipindən asılıdır. $V(r_i)$ – həyəcanlanma potensialı, $g(i, j)$ – elektronlararası qarşılıqlı təsirlərdir. (IV.42) ifadəsində $V(r_i)$ müstəsna olmaqla qalan üzvlər sərbəst mərkəzi ionun hamiltonuna aiddir.

Bete kristal sahəsinin mərkəzi ionun elektron konfigurasiyasına təsirini kristal sahəsinin yaratdığı həyəcanlanma potensialı, spin-orbital və elektronlararası qarşılıqlı təsirlərin qiymətləri arasındakı münasibətə görə izah etmişdir. Aşağıda göstərilən üç hal d- və f- elementlərinin kompleks birləşmələri üçün praktik əhəmiyyət kəsb edir:

1) həyəcanlanma potensialı spin-orbital və elektronlararası qarşılıqlı təsirlərdən kiçikdir:

$$V < L \cdot S \leq g;$$

2) həyəcanlanma potensialı spin-orbital qarşılıqlı təsirlərdən böyük, elektronlararası qarşılıqlı təsirlərdən kiçik və ya ona bərabərdir:

$$L \cdot S < V \leq g;$$

3) həyəcanlanma potensialı spin-orbital və elektronlararası qarşılıqlı təsirlərdən böyükdür:

$$V > g \geq L \cdot S$$

Birinci hal lantanoidlərin komplekslərinə məxsus olan zəif sahədir. İkinci hal əsasən 3d- elementlərinin kompleksləri üçün xarakterikdir. Zəif sahə kimi qəbul edilmişdir (Bete onu orta qüvvətli sahə adlandırmışdır). Üçüncü hal qüvvətli sahə adlanır. 4d- və 5d- elementlərinin komplekslərinə, həmçinin 3d- elementlərinin çoxlu sayda kompleks birləşmələrinə tətbiq olunur.

Liqandların elektrik sahəsinin mərkəzi iona təsirinin əsas effekti mərkəzi ionun termlərinin şaxələnməsidir. Kristal sahəsi nəzəriyyəsi sərbəst mərkəzi ionun termlərində yaranan

dəyişiklikləri keyfiyyət və kəmiyyətə təyin etməyə imkan verir. Buna görə də hesablamalar iki mərhələdə aparılır. Birinci mərhələdə simmetriya nəzəriyyəsinin köməyi ilə liqandların elektrik sahəsinin təsirindən sərbəst mərkəzi ionun termlərinin şaxələnməsinin sxemi qurulur. Müəyyən simmetriyaya malik olan sahənin təsirindən sərbəst ionun termlərinin şaxələnməsi əlavə kvant ədədinin qiymətindən asılı olur. İkinci mərhələdə həyəcanlanma üsulu tətbiq olunmaqla Şredingerin dalğa tənliyi həll edilir və d- elektronları üçün dalğa funksiyasının məxsusi qiyməti tapılır. Alınan nəticələrə əsasən termlərin şaxələnmə dərəcəsi təyin olunur.

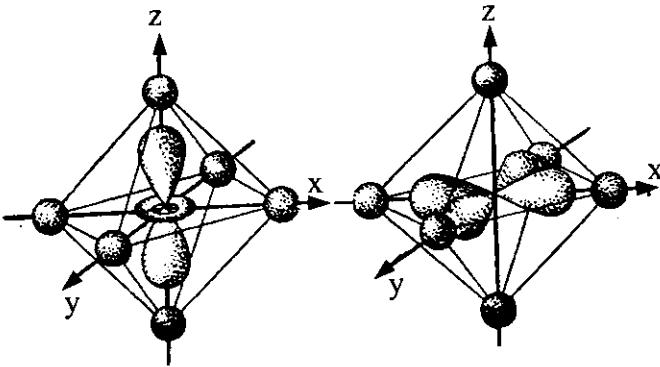
Kompleks birləşmələrdə kimyəvi rəbitənin kristal sahəsi nəzəriyyəsi əsasında izahına dair aydın təsəvvürə malik olmaq üçün liqand sahəsinin təsirindən mərkəzi ionun termlərində yaranan keyfiyyət dəyişikliklərinə istinad etmək əyanliliyi və sadəliyinə görə əhəmiyyət kəsb edir. Liqandların elektrik sahəsinin kompleksmələğətirici ionun d- orbitallarına təsirini bir d- elektronu və altı eyni liqandı (H_2O) olan $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ kompleks ionunda nəzərdən keçirək. Sərbəst atom və ya ionda d- orbitalları beşqat cırılaşmışdır ($2l+1=5$). Onlar eyni enerji ilə xarakterizə olunurlar. d- orbitallarının dalğa funksiyasının radius hissəsi bərabərdir. d- orbitallarının forması və fəzada yerləşməsi 9-cu şəkildə göstərilmişdir. $dx^2 - y^2$ və dz^2 – orbitalları x, y, z koordinat oxlarının üzərində, dxy , dxz , dyz – orbitalları isə koordinat oxlarının arasında yerləşirlər. Sərbəst Ti^{3+} ionu 2D termi ilə xarakterizə olunur.

d^1 – orbitalı üçün $L=2$, $S=\frac{1}{2}$ olduğunu nəzərə alsaq ${}^{2S+1}L = {}^2D$ alınır.

Əgər müsbət yüklü titan ionu mənfi yükü bərabər paylanan sferik simmetriyaya malik olan sahəyə yerləşdirilərsə, onda d- orbitalları ilə sahənin mənfi yükü arasında yaranan itələmə qüvvəsi nəticəsində d- orbitallarının enerjisi bərabər miqdarda artacaqdır. Sferik sahə d- orbitallarının hamısına eyni dərəcədə təsir göstərdiyinə görə onların enerjisi artır, lakin cırılaşma aradan götürülmür. $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ionunda H_2O

molekulları əks qütblərlə Ti^{3+} ionunu əhatə etməklə onun ətrafında oktaedrik quruluş əmələ gətirirlər. Sferik sahədən fərqli olaraq oktaedrik sahənin d- orbitallarına təsiri eyni olmur. Liqandlara yaxın yerləşən d- orbitallarının enerjisi liqandlardan uzaqda yerləşən d- orbitallarının enerjisindən böyük olur.

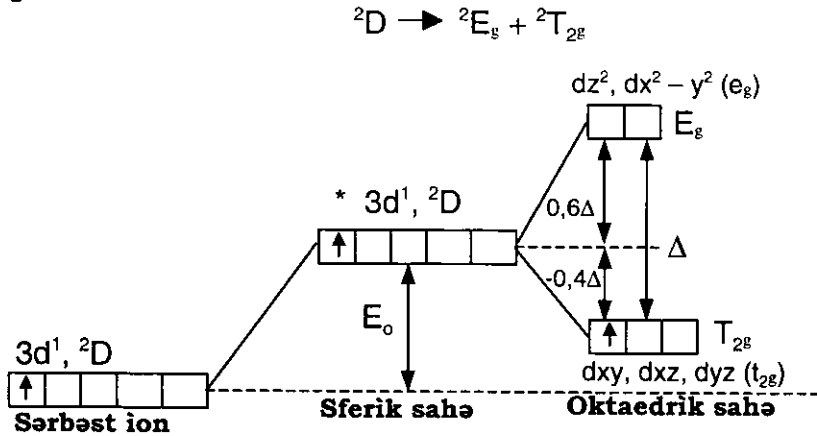
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksində oktaedrik sahənin təsirindən d- orbitallarının vəziyyətində yaranan dəyişiklikləri izah etmək üçün liqandların (H_2O molekulları) koordinat oxlarının üzərində, Ti^{3+} ionunun isə koordinat başlanğıcında yerləşdiyini təsvir edək (şəkil 65). Şəkildən görüldüyü kimi, mərkəzi



Şəkil 65. Kompleksmələğətirici ionun dz^2 və dx^2-y^2 – orbitallarının liqandların oktaedrik sahəsi ilə qarşılıqlı təsirinin modeli.

ionun (Ti^{3+}) dz^2 və dx^2-y^2 – orbitalları koordinat oxları üzərində liqandlara tərəf istiqamətlənmişlər. Suyun polyar molekulları mənfi qütbü ilə müsbət yüklü titan ionuna cəzb olunmaqla koordinat oxlarının üzərində yerləşən dz^2 və dx^2-y^2 – orbitallarına yaxınlaşırlar. Onlar arasında yaranan güclü qarşılıqlı təsirlər nəticəsində orbitalların enerjisi artır. Lakin dxy , dxz , dyz – orbitalları koordinat oxlarının arasında yerləşdiklərinə görə onların liqandlarla qarşılıqlı təsirləri zəif olur. Buna görə də dxy , dxz , və dyz – orbitalları az enerji ilə xarakterizə olunurlar. Beləliklə, oktaedrik sahənin təsirindən sərbəst mərkəzi ionun d- orbitallarının cırılması aradan götürülür. Ti^{3+} ionunun d- orbitalları iki enerji səviyyəsinə şaxələnir (şəkil 66).

İkiqat cırlaşmış dz^2 , dx^2-dy^2 – orbitalları e_g ilə, üçqat cırlaşmış dxy , dxz , dyz – orbitalları isə t_{2g} ilə işarə olunur. Oktaedrik sahədə e_g - orbitalları yüksək enerjiyə, t_{2g} – orbitalları aşağı enerjiyə malik olurlar. Sərbəst Ti^{3+} ionunun 2D termi oktaedrik kompleksdə iki termə şaxələnir. Termlər böyük hərflərlə göstərilir:

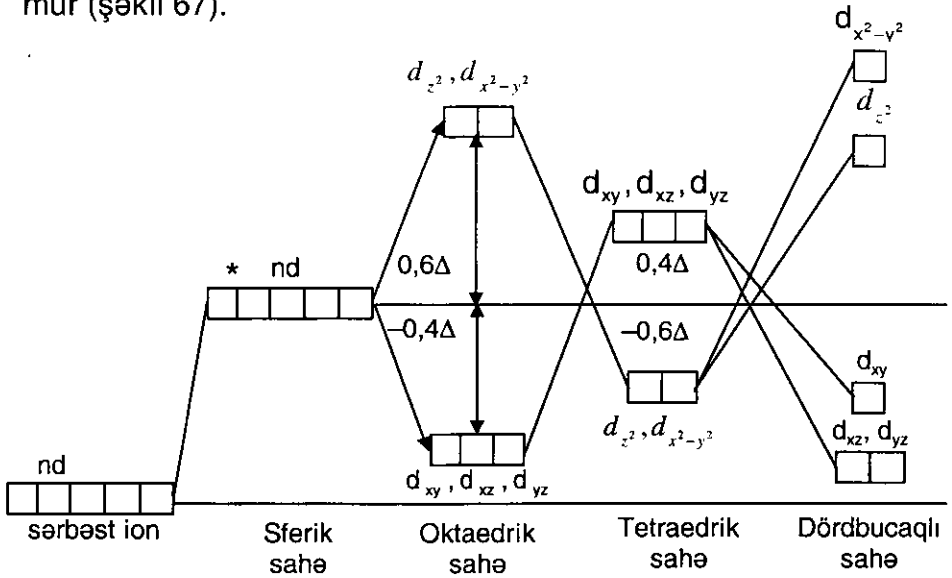


Şəkil 66. Kompleksmələğətirici ionun d- orbitallarının liqandların oktaedrik sahəsində şaxələnməsinin sxemi.

Tetraedrik komplekslərdə liqandlar e_g orbitallarına nisbətən t_{2g} – orbitallarına yaxın yerləşirlər. Liqandlar tərəfindən itələnmə böyük olduğuna görə t_{2g} – orbitallarının enerjisi artır. Buna görə də d- orbitallarının şaxələnməsinin energetik sxemində oktaedrik komplekslərdən fərqli olaraq t_{2g} – orbitalları yuxarıda, e_g – orbitalları aşağıda göstərilir (şəkil 67).

Sahənin simmetriyası kiçildikcə termlərin şaxələnməsi davam edir. Əgər z oxu üzərində yerləşən liqandlarla metal ionu arasında məsafə xy müstəvisində yerləşən liqandlara nisbətən böyük olarsa, dördbucaqlı quruluş yaranar. Belə quruluşda xy müstəvisində yerləşən liqandlar metal ionuna yaxın olduqlarına görə d- orbitalları xy müstəvisində oktaedrik quruluşla müqayisədə liqandlar tərəfindən daha çox itələnilir. Buna görə də dx^2-y^2 və dxy orbitallarının enerjisi artır. Lakin z oxu və ya xz və yz müstəvilərində istiqamətlənən d- orbitallarının itələnməsi zəif olur. Nəticədə dz^2 – orbitalının

enerjisi oktaedrik quruluşa nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə azalır. d_{xz} və d_{yz} – orbitalarının enerjisinin azalması böyük olur (şəkil 67).



Şəkil 67. Müxtəlif simmetriyalı kompleks birləşmələrdə kompleksmələğətirici ionun d- orbitalarının şaxələnməsinin sxemi.

e_g və t_{2g} səviyyələri arasında enerji fərqi Δ (delta) və ya $10 Dq$ (d_e , kü) ilə işarə olunur və şaxələnmə parametri adlanır. Şaxələnmə parametri d- elementlərinin kompleks birləşmələrinin xassələrinin öyrənilməsində mühüm əhəmiyyəti olan kəmiyyətdir. Onun qiyməti nəzəri olaraq kvant mexanikasının riyazi hesablama üsullarının köməyi ilə tapılır. Lakin təcrübədə kompleks birləşmələrin spektrləri, maqnit və termodinamik xassələri, liqandlarla mərkəzi ion arasında məsafə və s. haqqında faktlardan istifadə etməklə təyin olunur.

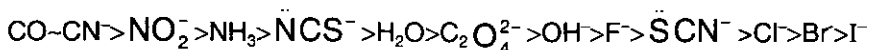
Şaxələnmə parametrinin qiyməti mərkəzi ionun və liqandların təbiətindən asılı olur. O, həmçinin kompleksin simmetriyasından asılı olaraq dəyişir. Məsələn, liqandları eyni olan oktaedrik və tetraedrik komplekslərin şaxələnmə parametrləri arasında münasibət riyazi olaraq aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0 \quad (\text{IV.43})$$

Burada Δ_t və Δ_0 müvafiq olaraq tetraedrik və oktaedrik komplekslərin şaxələnmə parametrləridir. Oktaedrik komplekslərdə şaxələnmə parametrinin böyük qiymət almasına səbəb onlarda elektrik sahəsinin yaranmasında altı liqandın iştirak etməsidir (tetraedrik komplekslərdə liqandların sayı dördə bərabərdir).

Oktaedrik komplekslərdə e_g - orbitallarının hər birinin enerjisi E_0 vəziyyətinin (d- orbitallarının cırılmış halı) enerjisi ilə müqayisədə $0,6\Delta$ artır, t_{2g} - orbitallarının hər birinin enerjisi isə $0,4\Delta$ azalır.

Liqandların mərkəzi ionun d- orbitallarına təsiri onların ölçüsü, yükü, dipol momenti, polyarlaşma dərəcəsi ilə təyin olunur. Şaxələnmə parametri liqand sahəsinin «gücünü» xarakterizə edir. Liqandları şaxələnmə parametrinin qiymətinin artması sırası ilə düzdükdə onların spektro kimyəvi sırası alınır:



Spektrokimyəvi sıra hələ kristal sahəsi nəzəriyyəsi kəşf olunana qədər təcrübi faktlara əsasən tərtib edilmiş və ondan spektrləri izah etmək üçün istifadə olunmuşdur. Sıranın solunda qüvvətli sahə yaradan liqandlar yerləşirlər. Onların mərkəzi iona təsiri əhəmiyyətli dərəcədə böyük olur. Zəif sahə yaradan liqandlar sıranın sağında yerləşirlər. Məsələn, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksində CN^- ionu qüvvətli, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ kompleksində isə F^- ionu zəif sahə yaradan liqandır. Lakin mərkəzi ionun kimyəvi xassəsindən və ya oksidləşmə dərəcəsindən asılı olaraq sıranın solunda və ya ortasında yerləşən liqandın təsiri müxtəlif ola bilər. Məsələn, F^- ionu $[\text{MnF}_6]^{2-}$ kompleksində zəif sahə, $[\text{NiF}_6]^{4-}$ kompleksində isə qüvvətli sahə yaradan liqand kimi iştirak edir.

Yüksək oksidləşmə dərəcəsində mərkəzi ionun həcmnin azalması və müsbət yükünün artması liqandların daha kiçik məsafəyə qədər yaxınlaşmasına şərait yaradır. Liqandların elektrik sahəsinin d- orbitallarına təsirinin güclənməsi nəticəsində şaxələnmə parametrinin qiyməti artır. Məsələn, Co^{2+} və Co^{3+} ionlarının akvakomplekslərində $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ və $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ şaxələnmə parametrinin qiyməti müvafiq olaraq 9300 sm^{-1} və 18200 sm^{-1} -ə bərabərdir ($1 \text{ sm}^{-1} 11,93 \text{ C/mol-a}$ uyğundur). Bu məlumatlar təsdiq edir ki, su molekulu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksində zəif, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksində isə qüvvətli sahə yaradır.

Hər bir mərkəzi ion üçün qüvvətli və zəif liqand arasında sərhəd şaxələnmə parametrinin qiymətlərinə görə müəyyən olunur. Məsələn, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksində şaxələnmə parametrinin qiyməti 418 kC/mol , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksində isə 163 kC/mol-a bərabərdir. Şaxələnmə parametrinin qiyməti təxminən mərkəzi ion – liqand rabitəsinin enerjisinə mütənəsibdir.

Kimyəvi elementlərin dövrü sistemində d- metalları sırasında $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d \rightarrow 6d$ böyük dövrlərə doğru şaxələnmə parametri artır. Bu fakt böyük dövrlərin d- elementlərində d-orbitallarının liqandlarla güclü qarşılıqlı təsirdə olmaları ilə əlaqədardır. Məsələn, $[\text{CrCl}_6]^{3-}(\text{Cr}^{3+}, 3d^3)$ kompleks ionunda şaxələnmə parametri 13800 sm^{-1} , $[\text{MoCl}_6]^{3-}(\text{Mo}^{3+}, 4d^3)$ kompleks ionunda isə 19200 sm^{-1} -ə bərabərdir. IV dövrün d- metallarının M^{3+} ionlarının akvakomplekslərində şaxələnmə parametri aşağıdakı sərhəddə dəyişir:

$$13500 \text{ sm}^{-1} < \Delta < 21000 \text{ sm}^{-1}$$

V və VI dövrlərin d- elementlərinin akvakomplekslərində şaxələnmə parametrinin qiyməti 1,5-2 dəfə böyük olur.

Mərkəzi ionun d- elektronlarının şaxələnmə enerji səviyələrində (e_g və t_{2g}) paylanması liqand sahəsindən asılı olaraq fərqlənir (cədvəl 12). Zəif sahənin təsirindən yalnız mərkəzi ionun enerji səviyyəsi şaxələnilir. Elektronların paylanması minimum enerji prinsipi, Hund qaydası və Pauli prinsipinə uyğun olur. Lakin qüvvətli sahədə orbitalların şaxələnməsin-

dən başqa elektronların paylanması da liqand sahəsindən asılı olur. Belə ki, yalnız az enerjiyə malik olan orbitallar tamamlandıqdan sonra yüksək enerjili orbitallara elektron daxil ola bilər. Qüvvətli sahədə elektronların aşağı enerji səviyyəsində qoşalaşması enerji sərf etməyi tələb edir. Bu enerji P ilə işarə olunur. Onun qiyməti qruplarda kompleksmələğətiricinin atom kütləsi artdıqca azalır. Baş kvant ədədinin qiyməti böyük olduqda orbitalların diffuziyası artır və nəticədə qoşalaşmış elektronlar arasında itələmə qüvvələri azalır.

Elektronların orbitallarda paylanması şaxələnmə parametri (Δ) ilə elektronların qoşalaşması üçün tələb olunan enerji (P) arasında münasibətdən asılıdır. $\Delta < P$ olduqda (zəif sahə) elektronlar müxtəlif orbitallarda yerləşirlər və spinləri paraleldir (şəkil 68, a). Belə halda kompleks yüksək spinli olur. $\Delta > P$ olan halda (qüvvətli sahə) elektronlar t_{2g} - orbitallarında qoşalaşirlər və nəticədə aşağı spinli kompleks əmələ gəlir (şəkil 68, b). $\Delta = P$ olduqda isə yüksək və aşağı spinli komplekslərin əmələ gəlmə ehtimalı bərabər olur. 3d- metallarının akvakomplekslərində qoşalaşma enerjisi şaxələnmə parametrindən əhəmiyyətli dərəcədə böyük olduğuna görə mərkəzi ionun elektronları liqand (H_2O) sahəsinin təsirindən qoşalaşmirlər. Buna görə də onlar yüksək spinli komplekslərdir.

d- elektronlarının sayı 0÷3 olduqda elektronlar liqand sahəsindən asılı olmayaraq t_{2g} - orbitallarında yerləşirlər. d- elektronlarının sayı 4÷8 olduqda orbitallarda elektronların yerləşməsi liqand sahəsindən asılı olur. Belə ki, üçqat cırlaşmış t_{2g} - orbitallarında altı elektron yerləşdikdən sonra yeddinci elektron e_g - orbitalını tutur və tamamlanma elektronların sayına uyğun olaraq davam edir (cədvəl 12).

Co^{3+} ionunun $[Co(CN)_6]^{3-}$ və $[CoF_6]^{3-}$ oktaedrik komplekslərində qüvvətli və zəif sahədə d- orbitallarının şaxələnməsi və elektronların t_{2g} - və e_g - orbitallarında paylanmasını nəzərdən keçirək. $3d^6$ - elektron konfigurasiyasına malik olan Co^{3+} ionunda bir elektron cütünün əmələ gəlməsinə sərf olunan enerji 21000 sm^{-1} və ya 251 kC/mol -a, $[Co(CN)_6]^{3-}$ və bu qiymətlərin müqayisəsi göstərir ki, qüvvətli sahədə ($6SN^-$)

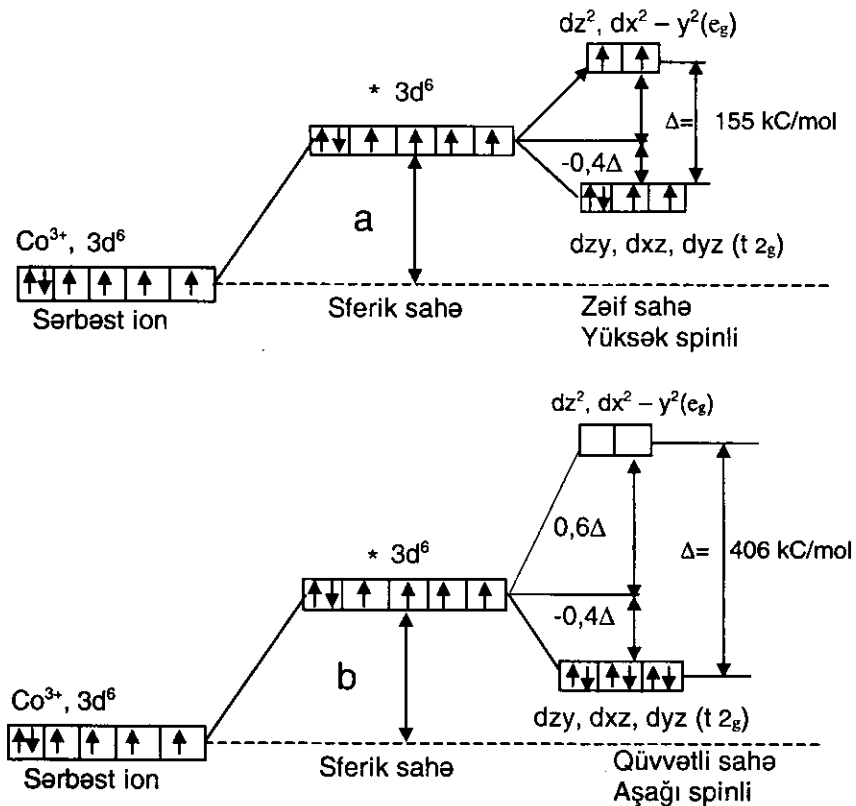
**Zəif və qüvvətli oktaedrik sahələrdə
kompleksmələgətirici ionun d- elektronlarının
 t_{2g} - və e_g - orbitallarında paylanması**

d- elektronla- rının sayı	Zəif sahə $\Delta < P$		Spinlerin cəmi	Qüvvətli sahə $\Delta > P$		Spinlerin cəmi
	T_{2g}	e_g		T_{2g}	e_g	
1	\uparrow <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	1/2	\uparrow <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	1/2
2	\uparrow \uparrow <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	1	\uparrow \uparrow <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	1
3	\uparrow \uparrow \uparrow	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	3/2	\uparrow \uparrow \uparrow	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	3/2
4	\uparrow \uparrow \uparrow	\uparrow <input type="checkbox"/>	2	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	1
5	\uparrow \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow	5/2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	1/2
6	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow	2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	0
7	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	\uparrow \uparrow	3/2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow <input type="checkbox"/>	1/2
8	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow	1	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow	1
9	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow	1/2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow	1/2
10	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0

Co^{3+} ionunun d- orbitallarının şaxələnməsi zəif sahəyə ($6F^-$) nisbətən böyükdür (şəkil 68, a və b).

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksində $\Delta > P$ ($\Delta=406$ kC/mol, $P=251$ kC/mol), $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksində isə $\Delta < P$ ($\Delta=155$ kC/mol, $P=251$ kC/mol) olduğuna görə Co^{3+} ionunun $3d^6$ elektronları birinci halda t_{2g} - orbitallarında (minimum enerji prinsipi),

ikinci halda t_{2g} və e_g - orbitallarında (Hund qaydası) yerləşirlər. Elektron quruluşlarının sxemlərindən görüldüyü kimi, heksasianokobaltat (III) kompleksində qoşalaşmamış elektron yoxdur. Heksaflüorokobaltat (III) kompleksində isə qoşalaşmamış elektronların sayı dördə bərabərdir. Elektronların orbitallarda paylanmasına görə kompleks birləşmələri fərqləndirmək üçün Orgelin təklif etdiyi terminlərdən (yüksək spinli, aşağı spinli, sərbəst spinli, qoşalaşmış spinli) istifadə olunur. Buna uyğun olaraq $[\text{CoF}_6]^{3-}$ yüksək spinli, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ aşağı spinli komplekslərdir (şəkil 68).



Şəkil 68. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (a) və $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (b) oktaedrik komplekslərdə zəif və qüvvətli liqand sahəsinin təsirindən Co^{3+} ionunun d- orbitallarının şaxələnməsi və elektronların paylanmasının sxemi.

Oktaedrik komplekslərin e_g - orbitallarında hər bir elektronun enerjisi şaxələnməmiş d - orbitallarında (cırılaşmış vəziyyət) malik olduğu enerjiyə nisbətən $0,6\Delta$ artır, t_{2g} - orbitallarında isə $0,4\Delta$ azalır. Enerjisi azalan d - orbitallarının elektronlarla tamamlanması hesabına kompleksin enerjisi azalır. Bu enerjinin miqdarı elektronların sayına görə tapılır və kristal sahəsinin stabilləşmə enerjisi (E_s) adlanır:

$$E_s = nt \cdot (-0,4\Delta) + ne \cdot 0,6\Delta \quad (IV.44)$$

Burada n - elektronların sayını, t - və e - müvafiq olaraq t_{2g} və e_g - orbitallarını göstərir. E_s kompleksin davamlılığını artıran faydalı enerjidir. Onun qiyməti şaxələnmə parametri (Δ) və elektronların qoşalaşma enerjisindən (P) asılı olur.

Kompleks birləşmələrdə stabilləşmə enerjisini təyin edərək mərkəzi ionun d - elektronlarının sayı, spektrokimyəvi sırada liqandların yeri və elektronların qoşalaşma enerjisi (P) nəzərə alınır. Heksasianokobaltat (III) kompleksində liqand sahəsi qüvvətli olduğuna görə Co^{3+} ionunun $3d^6$ elektronları t_{2g} - orbitallarında yerləşirlər. Spektroskopiya məlumatlarına görə bu kompleksdə şaxələnmə parametri 406 kC/mol-a, elektronların qoşalaşma enerjisi isə 251 kC/mol-a bərabərdir. Göstərilən məlumatları IV.44 ifadəsində yazsaq kompleksin stabilləşmə enerjisini alırıq:

$$E_s = 6 \cdot (-0,4) \cdot 406 + 0 \cdot 0,6 \cdot 406 = -974,4 \text{ kC/mol}$$

Kompleksin t_{2g} - orbitallarında üç elektron cütünün əmələ gəlməsinə $3 \cdot 251 = 753$ kC/mol enerji sərf olunduğunu nəzərə alsaq stabilləşmə enerjisinin yekun qiyməti $E_s = -974,4 + 753 = -221,4$ kC/mol olar. e - orbitalları elektronlarla tutulmayan belə komplekslərin stabilləşmə enerjisi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$E_s = nt(-0,4\Delta) + P = 6 \cdot (-0,4) \cdot 406 + 753 = -221,4 \text{ kC/mol}$$

Heksaflüorokobaltat (III) kompleksində liqand sahəsi zəif olduğuna görə şaxələnmə parametrinin qiyməti ($\Delta = 155$ kC/mol) elektronların qoşalaşma enerjisindən ($p = 251$ kC/mol) kiçikdir. Co^{3+} ionunun $3d^6$ elektronları kompleksin t_{2g} və e_g - orbitallarında Hund qaydasına uyğun olaraq yerləşirlər. Belə

ki, t_{2g} - orbitallarında dörd, e_g -orbitallarında isə iki elektron olur. Bu məlumatlara görə kompleksin stabilləşmə enerjisi tapılır:

$$E_s = 4 \cdot (-0,4) \cdot 155 + 2 \cdot 0,6 \cdot 155 = -62 \text{ kC/mol}$$

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksində stabilləşmə enerjisi böyük olduğuna görə metal-liqand rabitəsinin davamlılığının artmasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Lakin $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksində stabilləşmə enerjisi çox kiçik qiymət aldığına görə effektiv təsirə malik olmur.

d-elektronlarının sayı birdən doqquza qədər olan keçid metallarının oktaedrik komplekslərinin liqand sahəsinin təsirindən stabilləşməsi mümkündür. Lakin d-metallarının d^0 , d^{10} və həmçinin liqand sahəsi zəif olduqda d^5 - elektron konfigurasiyasına malik olan ionlarının komplekslərində stabilləşmə yaranmır.

Yüksək və aşağı spinli kompleksləri fərqləndirmək üçün onların maqnit xassələrindən istifadə olunur. Qoşalaşmamış elektronları olan maddələr paramaqnit xassəsi göstərir. Onların maqnit sahəsinə cəzb olunmalarının qiyməti qoşalaşmamış elektronların sayına görə təyin olunur. Maqnit xassəsinə malik olan maddələrin maqnit momentini nəzəri olaraq hesablamaq üçün aşağıdakı ifadədən istifadə edilir:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Burada n - molekulda qoşalaşmamış elektronların sayıdır. 1, 2, 3, 4 və 5 qoşalaşmamış elektronu olan ion və ya molekulardan ibarət olan maddələrin maqnit momentlərinin qiymətləri müvafiq olaraq 1,73; 2,83; 3,88; 4,90 və 5,92 Bor maqnitonuna bərabərdir. Hər hansı kompleks birləşmənin maqnit momentinin göstərilən tənlüyə əsasən hesablanmış və təcrübədə ölçülmüş qiymətlərinin müqayisəsi onun yüksək və ya aşağı spinli olmasını müəyyən etməyə imkan verir. Məsələn, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksi üçün maqnit momentinin təcrübədən məlum olan qiyməti 5,10 Bor maqnitonuna bərabərdir. Bu qiymətin qoşalaşmamış dörd elektronu olan hal üçün nəzəri hesablamağa (4,90) yaxın olması kompleksin yüksək spinli olduğunu göstərir.

Qoşalaşmamış elektronu olmayan maddələrin maqnit momenti sıfıra bərabər olur. Məsələn, təcrübədə $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleksinin maqnit momentinin sıfıra bərabər olduğu müəyyən edilmişdir. Bu onu göstərir ki, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ diamaqnitdir və aşağı spinli kompleksdir.

Kristal sahəsi nəzəriyyəsi keçid metallarının kompleks birləşmələrinin rəngini izah etməyə imkan verir. Keçid metallarının kompleks birləşmələrində qeyri – ekvivalent orbitalar (t_{2g} və e_g) arasında enerji fərqi (Δ) əsasən görünən işığın fotonlarının enerjisinə uyğun olur. Kompleks birləşmə görünən işığı udduqda elektron enerjisi az olan səviyyədən enerjisi yüksək olan səviyyəyə keçir. Lakin kompleksin həyəcanlanmış halı uzun müddət davam etmir. O, yenidən əvvəlki vəziyyətinə qaydır. Bu proses fasiləsiz olaraq təkrarlanır. Buna görə də kompleks birləşmə rəngli olur. Elektron keçidləri müəyyən enerjili kvantların udulması ilə əlaqəli olduğuna görə şüalanmanın udulması seçici xarakterdir. Oktaedrik komplekslərdə işığın spektrin görünən sahəsində udulması elektronun t_{2g} - orbitalından e_g - orbitalına keçməsi ilə izah olunur. Plank tənliyi (1.1) elektronun keçid enerjisi ilə işığın dalğa uzunluğu arasında əlaqə yaradır:

$$\Delta E = E_y - E_a = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Udulan işıq kvantlarının enerjisi şaxələnmə parametrinə bərabərdir:

$$\Delta E = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Məsələn, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksinin udma spektrində $t_{2g} \rightarrow e_g$ elektron keçidi $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ dalğa uzunluğu ilə xarakterizə olunur. Əgər sonuncu tənlikdə sabit kəmiyyətlərin (h və c) və dalğa uzunluğunun ədədi qiymətlərini yazsaq şaxələnmə parametrinin qiymətini alarıq:

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^3 \cdot 10^{-8}} \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ erq} = 2.5 \text{ eV}$$

d-metallarının kompleks birləşmələrində şaxələnmə parametrinin qiyməti $1 \text{ eV} < \Delta < 4$ sərhəddində dəyişir. Göstərilən

sərhəddə elektron keçidlərini enerjisi elektromaqnit spektrinin görünən sahəsinin dalğa uzunluğuna uyğun olduğuna görə d- metallarının kompleks birləşmələri əsasən rəngli olurlar. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksinin məhlulu sarı şüanın fotonlarını udub, göy və qırmızı şüaların fotonlarını buraxmaqla bənövşəyi rəngə boyanır.

Kompleksin rəngli olması üçün mərkəzi ionun d- orbitalında ən azı bir elektron olmalıdır. Ti^{4+} ionunun d- orbitalında valent elektronu olmadığına görə ($3d^0$) işığın udulması daxili təbəqələrdə yerləşən elektronların keçidi ilə əlaqəli olur. Belə keçidlərin enerjisi spektrin ultrabənövşəyi sahəsinin dalğa uzunluğuna uyğun olduğuna görə Ti^{4+} ionunun kompleksləri rəngsizdir. nd^{10} elektron konfigurasiyasına malik olan Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} ionlarının əmələ gətirdikləri komplekslərdə t_{2g} - və e_g - orbitalları tamamlandığına görə onlar arasında elektron keçidləri baş vermir. Buna görə onlar da rəngsiz olurlar.

d- keçid metallarının kompleks birləşmələrinin rəngi liqandların təbiətindən də asılıdır. Kompleksin tərkibində bir liqandın başqası ilə əvəz olunması şaxələnmə parametrinin qiymətinə təsir etdiyinə görə işığın udulması və kompleks birləşmənin rəngində dəyişiklik yaranır.

Kristal sahəsi nəzəriyyəsi kompleks birləşmələrdə şaxələnmə parametrinin qiyməti ilə onların reaksiya qabiliyyəti və kinetikasi arasında əlaqə yaradır. Şaxələnmə parametrinin qiyməti kiçik olan $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ($\Delta=155$ kC/mol) kompleksində flüor ionları spektrokimyəvi sırada özündən solda yerləşən liqandlarla asanlıqla əvəz olunurlar. Lakin şaxələnmə parametrinin qiyməti böyük olan ($\Delta=406$ kC/mol) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksində sianid ionlarının başqa liqandlarla əvəz olunması kənardan əlavə enerji verməyi tələb edir. Buradan görüldüyü kimi şaxələnmə parametrinin qiyməti ilə M-L (M-metal, L-liqand) rabitəsinin enerjisi arasında əlaqə mövcuddur.

Kompleks birləşmələr çoxatomlu sistemlər olduqlarına görə kristal sahəsi nəzəriyyəsinin köməyi ilə onların fiziki və kimyəvi xassələrinə dair yalnız yaxınlaşmış (hər hansı parametrin dəqiq qiymətinə yaxın) nəticələr almaq mümkündür. Belə nəticələr kimya üçün əhəmiyyətli olduğundan kristal sa-

həsi nəzəriyyəsinin tətbiqi kompleks birləşmələr kimyasının və ümumiyyətlə kimyanın inkişafında mühüm rol oynamışdır. Kristal sahəsi nəzəriyyəsi kompleks birləşmələrin quruluşunu, koordinasiya ədədini, maqnit və optiki xassələrini, reaksiya qabiliyyətini və s. izah edir. Onun köməyi ilə aparılan hesablamaların nəticələri təcrübi məlumatlara uyğun olur. Alınan nəticələrin dəqiqliyinə görə, kristal sahəsi nəzəriyyəsi digər iki nəzəriyyədən (VRN və MON) fərqlənir. KSN kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitənin enerjisini daha dəqiq təyin etməyə imkan verir. Məsələn, kompleksin şaxələnmə parametri üçün nəzəri hesablanmış qiyməti onun spektrində aşkar olunan və udulma və ya şüalanmaya uyğun olan elektron keçidinin enerjisi ilə üst-üstə düşür.

Kristal sahəsi nəzəriyyəsi d-elementlərinin kompleks birləşmələrinin fəza quruluşunun formalaşması haqqında aydın təsəvvür yaradır. Bu nəzəriyyəyə görə mərkəzi ionun d-orbitalları liqandların oktaedrik sahəsinə münasibətdə simmetrik tamamlandıqda düzgün oktaedrik quruluş əmələ gəlir.

Kristal sahəsi nəzəriyyəsinin göstərilən nailiyyətləri ilə yanaşı onun özünün müddəalarından yaranan nöqsanları da mövcuddur. KSN kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini izah edərkən yalnız mərkəzi ionun elektron konfigurasiyasına əsaslanır, liqandların kvant-mexaniki quruluşunu nəzərə almır. Bu nəzəriyyənin kompleks birləşmələrin bütün tiplərində M-L rabitəsinin ion xarakterli olmasına dair müddəası onun tətbiq sahəsini məhdudlaşdırır. KSN-nin köməyi ilə ion birləşmələri üçün yaxınlaşmış nəticələr alınır, lakin onu kovalent rabitəli komplekslərə tətbiq etdikdə alınan nəticələr doğru olmur.

Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi və quruluşunun öyrənilməsinə tətbiq olunan kvant mexaniki nəzəriyyələrin (KSN, VRN, MON) tədqiqat metodlarının köməyi ilə alınan nəticələr bir-biri ilə ziddiyyət yaratmır, əksinə bir-birini tamamlayır. Buna görə də kompleks birləşmələrin öyrənilməsində bu nəzəriyyələr arasında əlaqə yaranır. Kristal sahəsinin (liqand sahəsi) təsirindən kompleksəmələgətirici ionun elektron konfigurasiyasında yaranan dəyişiklik VRN və MON-də nəzərə alınır.

4. 13. 5. VALENT RABİTƏLƏRİ NƏZƏRİYYƏSİNİN KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRƏ TƏTBİQİ

Valent rabitələri nəzəriyyəsini (VRN) kompleks birləşmələrə 1931-ci ildə Amerika alimi Laynus Polinq tətbiq etmişdir. Bu nəzəriyyəyə görə kompleksmələğətirici və liqand arasında koordinasiya rabitəsi donor–akseptor mexanizmi ilə əmələ gəlir. Polinq göstərmişdir ki, kompleksmələğətirici ilə liqand arasında rabitə kompleksmələğətiricinin sərbəst orbitalının liqandın bölünməyən elektron cütü ilə tutulması nəticəsində yarana bilər ki, bu da donor-akseptor rabitəsinin prinsiplərinə tam uyğundur. Beləliklə, Polinq Sicvikin donor-akseptor rabitəsinin mövcud olmasına dair ideyasını təsdiq etmişdir. Valent rabitələri nəzəriyyəsinə görə kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitə əmələ gələrkən kompleksmələğətiricinin rabitədə iştirak edən orbitalları hibridləşirlər. Hibridləşmənin tipi kompleksin koordinasiya sferasının həndəsi formasını müəyyən edir. Hibrid orbitallar liqandlara doğru istiqamətlənirlər. Onların liqandların orbitalları ilə qapanması nəticəsində σ -rabitələr əmələ gəlir.

Kompleks birləşmələrdə σ -rabitələrlə yanaşı π -donor-akseptor rabitələrin əmələ gəlməsi də mümkündür. π -rabitə kompleksmələğətiricinin elektronlarla tutulmuş d-orbitalının liqandın sərbəst orbitalı ilə qapanması nəticəsində əmələ gəlir. π -rabitənin əmələ gəlməsində kompleksmələğətirici donor, liqand isə akseptor kimi iştirak edir. Kompleksdə π -rabitə yarandıqda mərkəzi atomun elektron sıxlığının müəyyən hissəsi liqanda keçir $M \xrightarrow{\pi} L$. Belə rabitə dativ adlanır. Dativ rabitə $d_{\pi}-p_{\pi}$ və $d_{\pi}-d_{\pi}$ qarşılıqlı təsirləri nəticəsində yarana bilər. $d_{\pi}-p_{\pi}$ qarşılıqlı təsirində metal ionunun elektronlarla tutulmuş və σ -rabitənin əmələ gəlməsində iştirak etməyən d-orbitalları liqandın p-orbitalı və ya π -molekul orbitalı ilə qapanır. Belə qarşılıqlı təsir ikinci dövrün donor atomları (C, N, O) üçün xarakterikdir. $d_{\pi}-d_{\pi}$ qarşılıqlı təsiri nəticəsində metalın elektronlarla tutulan d-orbitalları liqandın sərbəst d-orbitalları ilə qapanır (sərbəst d-orbitalları olan III, IV və s. dövrlərin donor atomlarında

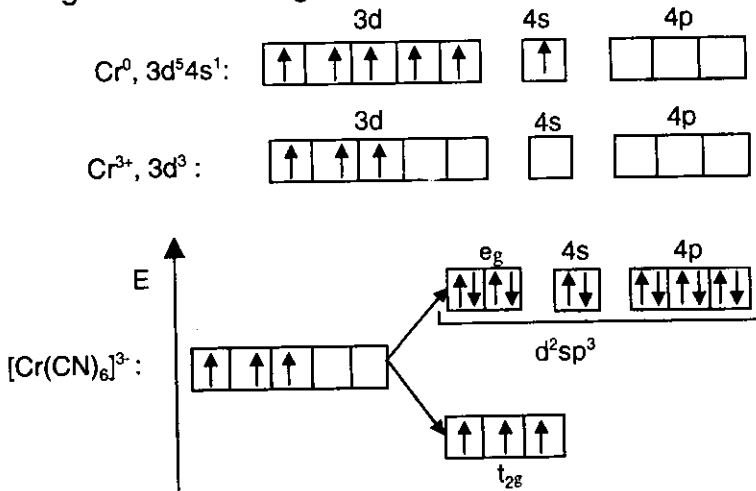
müşahidə olunur). Kompleks birləşmələrdə donor-akseptor σ - və π - rabitələr bir-birini möhkəmləndirir. π -rabitələrin əmələ gəlməsinin mexanizmini molekulyar orbitalları nəzəriyyəsi izah edir. d-metallarının kompleks birləşmələrində metal-liqand σ -rabitələrin əmələ gəlməsində kompleksmələəətirici ionun s- və p- orbitalları, həmçinin onlardan daxildə və xaricdə yerləşən d-orbitalları iştirak edir. Dördüncü, beşinci və altıncı dövrlərin metallarında müvafiq olaraq 3d, 4d və 5d daxili, 4d, 5d və 6d xarici orbitallardır. Hibridləşmədə hansı orbitalın (daxili və ya xarici) iştirak etməsindən asılı olaraq daxili və ya xarici hibridləşmə, daxili və ya xarici orbitalı komplekslər kimi anlayışlardan istifadə olunur. Daxili orbitallar elektronlarla tutulduqda xarici hibridləşmə yaranır. Xarici hibridləşmədə kompleksmələəətiricinin nüvəsindən uzaq məsafədə yerləşən və elektron sıxlığı az olan d- orbitalları iştirak etdiyinə görə elektron buludlarının qapanma dərəcəsi böyük olur. Buna görə də metal - liqand rabitələri daxili hibridləşməyə nisbətən davamsız olur.

Kompleksmələəətirici ionun sərbəst orbitallarından ekvivalent akseptor hibrid orbitalların əmələ gəlməsi onun elektron quruluşundan və həmçinin liqandların təbiətindən asılıdır.

Oktaedrik komplekslərdə liqandların elektrik sahəsinin təsirindən kompleksmələəətirici ionun (n-1)d- orbitalları d_{12g} - və d_{eg} - orbitallarına şaxələnir. σ - rabitələrin əmələ gəlməsində d_{eg} -orbitalları iştirak edir. Bu orbitalların enerjisi ns-, np-, və nd- orbitallarının enerjilərinə yaxın olduğuna görə onlarla hibridləşirlər. Oktaedrik komplekslərdə t_{2g} - orbitalları ilə ns-, np- və nd- orbitalları arasında enerji fərqi böyük olduğuna görə onların hibridləşməsi mümkün deyildir.

Liqand sahəsinin gücü və kompleksmələəətiricinin (n-1) d elektronlarının sayından asılı olaraq oktaedrik komplekslərdə orbitalların hibridləşməsinin müxtəlif tipləri ola bilər. d- elektronlarının sayı 1-3 olan kompleksmələəətiricilərdə elektronlar liqandların elektrik sahəsindən asılı olmayaraq d_{eg} - orbitallarında yerləşirlər. Sərbəst qalan d_{eg} -orbitalları ns və np- orbitalları ilə hibridləşirlər. Məsələn,

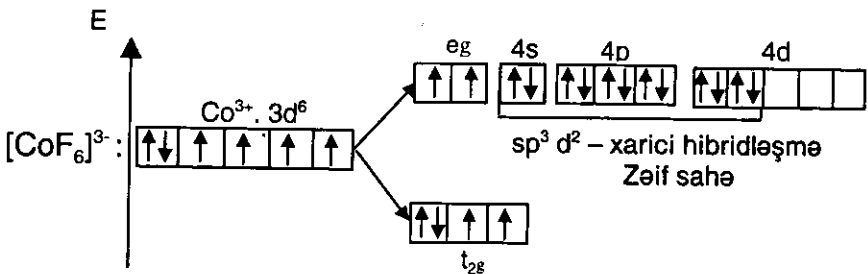
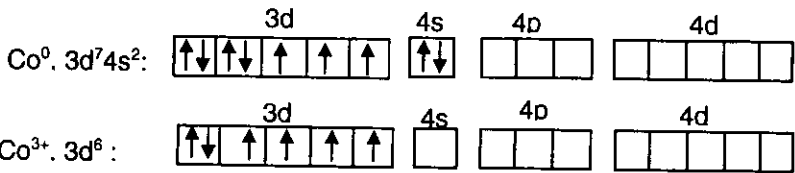
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksində Cr^{3+} ionunun 3d- orbitalları qüvvətli oktaedrik sahənin təsirindən t_{2g} və e_g - orbitallarına şaxələnir. Lakin d- elektronları sahənin təsirindən asılı olmadan t_{2g} - orbitallarını tuturlar. Cr^{3+} ionunun elektronlarla tutulmayan iki $3d_{eg}$ - orbitallarının ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), bir 4s və üç 4p- orbitalları (p_x , p_y , p_z) ilə hibridləşməsindən altı d^2sp^3 hibrid orbitalları əmələ gəlir. Hibrid orbitalların sianid ionlarının bölünməyən elektron cütləri ilə qarşılıqlı təsirdən altı sigma rabitə yaranır. Aşağıda daxili orbitallı $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksində Cr^{3+} ionunun orbitallarının hibridləşməsi və donör-akseptor σ - rabitələrin əmələ gəlməsinin energetik sxemi verilir:



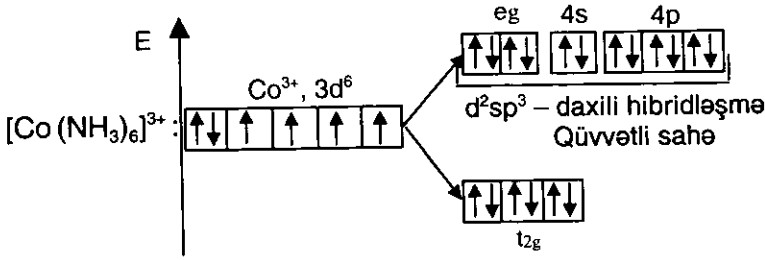
Kompleks birləşmələrin elektron quruluşlarının valent rabitələri nəzəriyyəsinə görə təsviri onların təcrübədə müşahidə olunan maqnit xassələrini düzgün əks etdirir. Qoşalaşmamış elektronları olan $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksi paramaqnitdir. Kompleksin paramaqnitliyi qoşalaşmamış elektronların sayına mütənəsbdir.

nd- elektronlarının sayı 4-8 olan kompleksmələğətiricilərdə d_{eg} -orbitallarında elektronların yerləşməsi liqandların elektrik sahəsindən asılı olur (cədvəl 12). Buna görə də qüvvətli və zəif oktaedrik sahələrdə hibridləşmənin tipləri müxtəlifdir. Məsələn, $3d^6$ - elektron konfigurasiyasına malik olan

Co^{3+} ionunun d- orbitalarında elektronlar Hund qaydasına uyğun yerləşirlər. Onun flüor ionları (6F^-) ilə qarşılıqlı təsirdən alınan $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksinin paramaqnit xassəli olması zəif oktaedrik sahənin təsirindən d- elektronlarının paylanmasında dəyişikliyin olmadığını təsdiq edir. Kobalt ionunun 3d- orbitaları elektronlarla tutulduğuna görə $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksində donör-akseptor σ - rabitələrinin əmələ gəlməsində xarici 4d_{eg}- orbitaları iştirak edir. Kompleks əmələ gələrkən bir 4s, üç 4p (p_x, p_y, p_z) və iki 4d_{eg}($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) orbitalarının hibridləşməsindən yaranan sp^3d^2 akseptor hibrid orbitalar flüor ionlarının bölünməyən elektron cütləri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq onların elektron sıxlığının müəyyən hissəsini qəbul edir və nəticədə 6 siqma rabitə yaranır. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksində sp^3d^2 hibrid orbitaların iştirakı ilə siqma rabitələrin əmələ gəlməsinin energetik sxemi aşağıda göstərilmişdir:



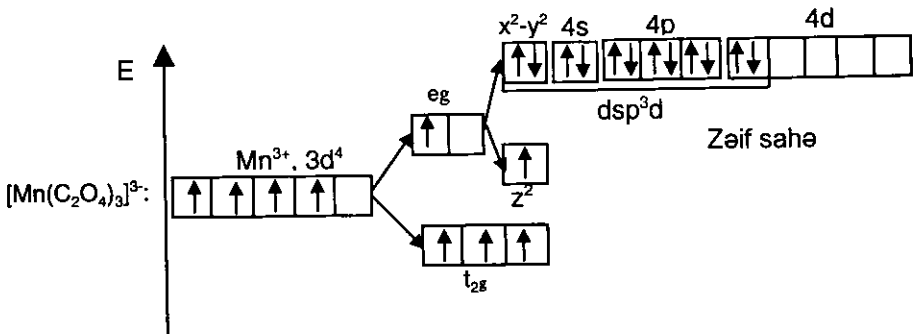
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksində qüvvətli oktaedrik sahənin təsirindən Co^{3+} ionun 3d- elektronları t_{2g} orbitalarında (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) qoşalaşırlar. Elektronlarla tutulmayan 3 d_{eg} - orbitaları 4s və 4p orbitaları ilə daxili d^2sp^3 hibridləşməsinin əmələ gəlməsində iştirak edirlər:

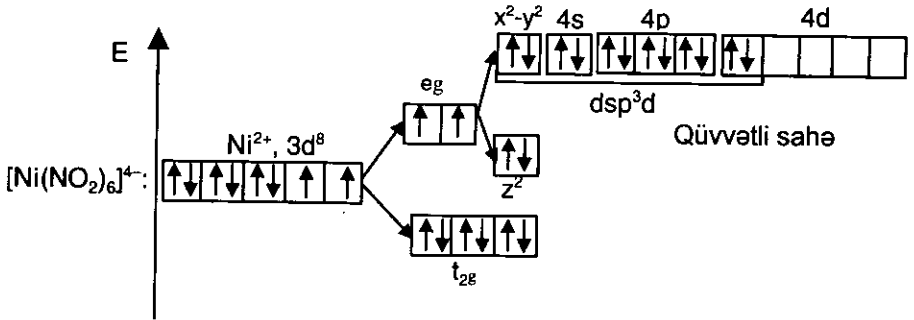
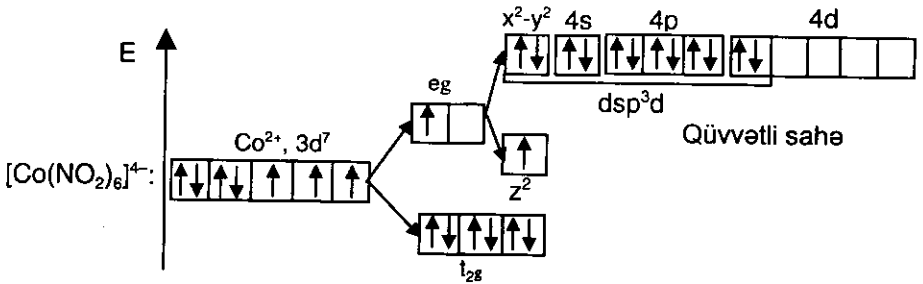


Qoşalaşmamış elektron olmadığına görə $[Co(NH_3)_6]^{3-}$ kompleksi diamagnitdir.

Xarici orbitalı $[CoF_6]^{3-}$ kompleksində metal-liqand rabitələri davamsız olduqlarına görə onun reaksiya qabiliyyəti daxili orbitalı $[Co(NH_3)_6]^{3-}$ kompleksinə nisbətən yüksəkdir.

Kristal sahəsi nəzəriyyəsinə görə oktaedrik sahənin təsirinə ikiqat cırlaşmış dublet d_{eg} -orbitalları iki cırlaşmamış sinqlet orbitallara şaxələnilir (Yan-Teller effekti). Onlardan biri bir və ya iki elektronla tutulur, digəri sərbəst qalır. Sərbəst d_{eg} - orbitalı dsp^3d - hibridləşməsində iştirak edir. Bu tip hibridləşmə zəif sahədə $d_{t_{2g}}^3 d_{eg}^1$ və qüvvətli sahədə $d_{t_{2g}}^6 d_{eg}^1$, $d_{t_{2g}}^6 d_{eg}^2$ elektron konfigurasiyaları üçün xarakterikdir. Aşağıda $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ və $[Ni(NO_2)_6]^{4-}$ oktaedrik komplekslərdə donör-akseptor σ -rabitələrin dsp^3d - hibrid orbitallarının iştirakı ilə əmələ gəlməsinin sxemləri verilir:

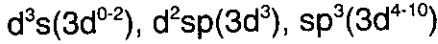




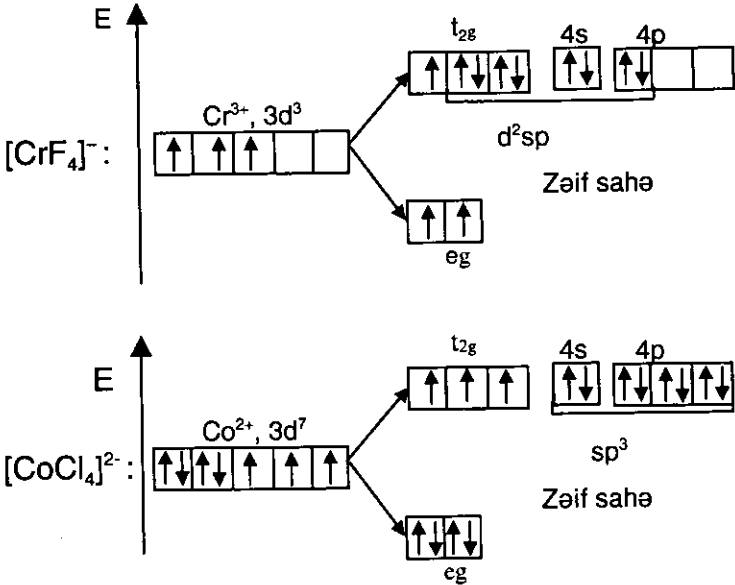
dsp^3d -hibridləşməyə malik olan oktaedrik komplekslərin forması pozulduqda tetraqonal komplekslər əmələ gəlir. Tetraqonal pozulma böyük olduqda oktaedrin seçilmiş oxu boyunca (məsələn z oxu) yerləşən iki liqandın təsiri itir və nəticədə bir np - və bir nd – orbitalı hibridləşmədə iştirak etmir. Belə halda oktaedrik kompleks dsp^2 - hibridləşməyə malik olan kvadrat kompleksə çevrilir.

Tetraedrik komplekslərdə kompleksəmələgətirici ionun $(n-1)d$ - orbitallarının liqandların elektrik sahəsinin təsirindən şaxələnməsi oktaedrik sahənin əksinə olduğuna görə hibrid orbitalların əmələ gəlməsində t_{2g} - orbitalları iştirak edir. Hibridləşmənin tipi d -elektronlarının sayından asılı olur. Aşağıda

3d- elementlərinin tetraedrik komplekslərində hibridləşmənin tipləri və d- elektronlarının sayı mötərizədə göstərilmişdir:



3d- yarımşəviyyəsi elektronlarla tam dolmayan 3d elementlərinin tetraedrik kompleksləri liqandların zəif sahəsində əmələ gəlir. Liqand sahəsi qüvvətli olduqda kvadrat komplekslər alınır. $3d^{10}$ - elektron konfigurasiyasında sahənin təsirindən asılı olmayaraq tetraedrik komplekslər formalaşır. Aşağıda $[CrF_4]^-$ və $[CoCl_4]^{2-}$ komplekslərində orbitalların tetraedrik hibridləşməsi və donor-akseptor σ - rabitələrin əmələ gəlməsinin energetik sxemləri verilir:

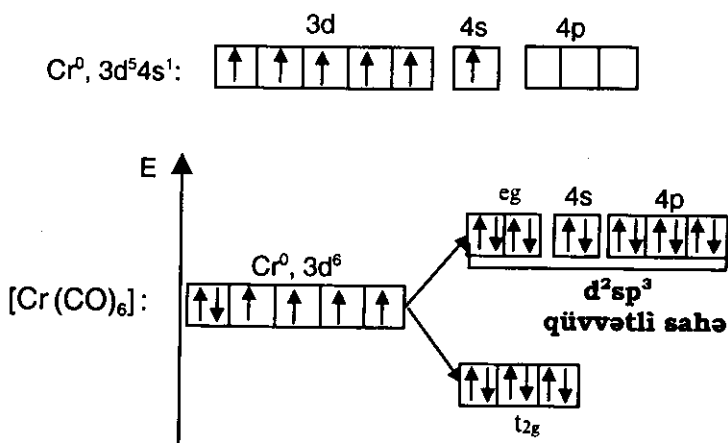


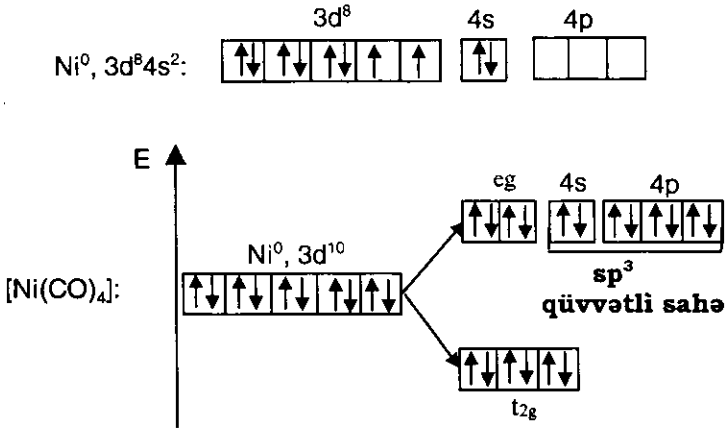
$[CoCl_4]^{2-}$ kompleksində t_{2g} - orbitalları elektronlarla tutulduqlarına görə sp^3 - hibridləşməsi əmələ gəlir.

Valent rabitələri nəzəriyyəsinin köməyi ilə keçid metallarının karbonillərinin əmələ gəlməsini izah etmək mümkün olmuşdur. Karbonillərdə kompleksmələğətirici kimi keçid metallarının oksidləşmə dərəcəsi sıfıra bərabər olan atomları

iştirak edir. Metal atomları ilə CO molekulları arasında kimyəvi rabitə donör-akseptor σ - və π xarakterli olur. σ - rabitə metalın elektronlarla tutulmayan d- orbitalinin CO molekulunun sp hibrid orbitalında yerləşən və karbon atomunda lokallaşan bölünməyən elektron cütü ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir. π - rabitə CO molekulunun sərbəst π^* - rabitəzəiflədən orbitalları ilə metalın donör d- orbitalları arasında yaranır.

CO molekulları qüvvətli liqand sahəsi yaratdıqlarına görə d- yarımşəviyyəsi tamamlanmayan keçid metallarının karbonillərində kompleksəmələgətiricinin d- orbitallarında böyük şaxələnmə törətməklə yanaşı valent elektronlarının paylanması dəyişiklik yaradır. Belə ki, liqand sahəsinin təsirindən ns valent elektronlarının daxili d- orbitallarına keçməsi də daxil olmaqla elektronlar d- orbitallarında qoşalaşırlar. Kompleksəmələgətiricinin sərbəst qalan (n-1)d, ns, np (sərbəst d- orbitalı olmadıqda ns,np) valent orbitallarının iştirakı ilə metal karbonilinin fəza konfigurasiyasını müəyyən edən akseptor hibrid orbitallar tipi yaranır. Hibrid orbitalların CO molekullarının bölünməyən elektron cütü ilə qarşılıqlı təsirindən donör-akseptor σ - rabitələri əmələ gəlir. Aşağıda xrom və nikelin karbonillərində donör-akseptor σ - rabitələrin əmələ gəlməsinin enerjetik sxemləri verilir:





Metalların karbonilləri diamagnit maddələrdir.

Valent rabitələri nəzəriyyəsinin kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitənin fiziki mahiyyətinin kvant-mexaniki təsvürlər əsasında açılmasında böyük rolu olmuşdur. Bu nəzəriyyə kompleks birləşmələrin quruluşu, koordinasiya ədədi və maqnit xassələrini izah edir. Lakin VRN-nin rabitənin lokallaşmış elektron cütü vasitəsilə yaranması ideyasına əsaslanması onun tətbiq sahəsini məhdudlaşdırır. VRN kompleksin yalnız normal halını və rabitəyaradan orbitalları xarakterizə edir. Bu nəzəriyyə rabitənin delokallaşmasını və rabitə enerjisini izah edə bilmir. Həyəcanlanmanı nəzərə almadığına görə onun köməyi ilə kompleks birləşmələrin optiki xassələrini (rəngi, spektri) izah etmək olmur. Hazırda kompleks birləşmələrin quruluşu və xassələrinin öyrənilməsində kristal sahəsi nəzəriyyəsi və molekul orbitalları nəzəriyyəsindən geniş istifadə olunur.

4.13.6. MOLEKUL ORBİTALLARI NƏZƏRİYYƏSİNİN KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRƏ TƏTBİQİ

Molekul orbitalları nəzəriyyəsini MON kompleks birləşmələrə XX əsrin 30-40-cı illərində Van-Flek, Orgel və başqaları

tətbiq etmişlər. Onlar kompleks birləşmələrin quruluşu və xassələrini yalnız bir nəzəriyyə daxilində öyrənməyin mümkün olmadığını nəzərə alaraq molekul orbitalları nəzəriyyəsinə kristal sahəsi nəzəriyyəsinin ideyalarını daxil etməklə onu inkişaf etdirmişlər.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsi kimyəvi rabitənin çoxmərkəzlilik ideyasına əsaslanır. Rabitənin ion və ya kovalent xarakterindən asılı olmur. Buna görə də onun kompleks birləşmələrə tətbiqi kristal sahəsi nəzəriyyəsində metalların kovalent rabitəli kompleks birləşmələrinin öyrənilməsinə qoyulan məhdudluğu aradan götürür. Molekul orbitalları nəzəriyyəsində şəxələnmə parametri, donor-akseptor rabitəsi, hibridləşmə və s. anlayışlardan istifadə olunur. Hazırda molekul orbitalları nəzəriyyəsi kristal sahəsi nəzəriyyəsi və valent rabitələri nəzəriyyəsinin ideyalarını özündə birləşdirən ümumi nəzəriyyəyə çevrilmişdir. Kompleks birləşmələr kimyasında ona liqand sahəsi nəzəriyyəsi (LSN) deyilir.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsinə görə kompleks birləşmə vahid kvant-mexaniki sistemdir. Kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən valent elektronları çoxmərkəzli molekul orbitallarında yerləşirlər. Molekul orbitalları kompleksin tərkibinə daxil olan bütün atomların nüvələrini əhatə edir. Molekul orbitalları nəzəriyyəsində kompleks birləşmədə hansı molekul orbitalının (RYMO- rabitəyaradan molekul orbitalları, RZMO- rabitəzəiflədən molekul orbitalları, RYmMO- rabitəyaratmayan molekul orbitalları) olmasını, elektronların molekul orbitallarında paylanması və enerjisini təyin etmək üçün atom orbitallarının xətti kombinasiyası (AOXK) üsulundan istifadə olunur.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsində kompleksin molekul orbitalları kompleksəmələgətiricinin və liqandların atom orbitallarından qurulur:

$$\psi_{MO} = a\psi_K \pm b\phi \quad (IV.45)$$

Burada ψ_{MO} – kompleks birləşmənin molekul orbitallarının dalğa funksiyası, ψ_K – kompleksəmələgətiricinin atom orbitallarının dalğa funksiyası, ϕ – liqandların atom orbitalları qru-

punun dalğa funksiyası, a və b əmsallardır. Φ - dalğa funksiyası liqandların kompleksəmələgətirici ilə σ - rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edən atom dalğa funksiyalarından alınır.

$$\Phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_i\psi_i + \dots + C_n\psi_n$$

Burada ψ_i -kompleksəmələgətirici ilə kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən elektronun atom dalğa funksiyası, n-koordinasiya ədədi, C_i - əmsallardır.

Φ - funksiyanın yalnız kompleksəmələgətiricinin σ - rabitələr əmələ gətirən atom orbitalları (ψ_k) ilə xətti kombinasiyası mümkündür. d- elementlərinin oktaedrik komplekslərində σ -rabitələrin əmələ gəlməsində kompleksəmələgətiricinin iki (n-1)d ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), bir ns və üç np(p_x , p_y , p_z) orbitallarının dalğa funksiyaları iştirak edir. (n-1)d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitallarının dalğa funksiyaları liqandlara doğru istiqamətlənmədiklərinə görə onlar σ - rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak etmirlər. Bu orbitallar d- elementlərinin komplekslərində π - rabitələri əmələ gətirirlər.

Atom orbitallarının xətti kombinasiyası üsulu ilə aparılan hesablamalar göstərmişdir ki, kompleksəmələgətiricinin hər bir orbitalı liqandların atom orbitalları qrupu ilə birlikdə kompleks birləşmədə iki molekul orbitalı əmələ gətirir. Bu orbitaların dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi ifadə olunur.

$$\begin{aligned}\psi_{MO} &= a\psi_k + b\phi \\ \psi_{MO}^* &= a^*\psi_k - b^*\phi\end{aligned}$$

ψ_{MO} - elektron buludlarının maksimum qapanmasını xarakterizə edir. Bu orbitallarda elektron az enerjiyə malik olur. Belə molekul orbitallarının əmələ gəlməsi kompleksin davamlılığını artırır. Onlara rabitəyaradan molekul orbitalları (RYMO) deyilir. ψ_{MO}^* - elektronun enerjisi böyük olan molekul orbitalını xarakterizə edir. Nüvələrarası fəzada elektron sıxlığı az olur. Belə orbitalların elektronlarla tutulması əlavə enerji sərf etməyi tələb edir. ψ_{MO}^* - funksiya uyğun molekul

orbitalları kompleksin davamlılığını azaldır. Buna görə də onlara rabitəzəiflədən molekul orbitalları (RZMO) deyilir.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsində rabitəyaradan və rabitəzəiflədən molekul orbitalları aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunurlar:

$$\psi_{MO} = \frac{a\psi_k + \sqrt{(1-a)^2\Phi}}{\sqrt{1+2a\sqrt{1-a^2}S}} \quad (IV.46)$$

$$\psi_{MO}^* = \frac{\sqrt{1-a^2} \cdot \psi_k - a\Phi}{\sqrt{1-2a\sqrt{1-a^2}S}} \quad (IV.47)$$

Burada S- kompleksəmələgətiricinin atom orbitalının liqandların orbitallar qrupunun dalğa funksiyası ilə qapanmasını xarakterizə edir. a- əmsalı molekul orbitallarının polyarlığını, elektron sıxlığının kompleksəmələgətirici və ya liqandlara doğru yerini dəyişməsinə müəyyən edir. a 0-dan 1-ə qədər qiymətlər alır. Kompleksdə rabitəyaradan elektronlar liqandlarda (a=0, $\psi=\Phi$), rabitəzəiflədən elektronlar isə kompleksəmələgətiricidə (a=0, $\psi^*=\psi_k$) olduqda rabitə ion xarakterli olur. $a^2=0,5$ olan halda elektronların kompleksəmələgətiricidə olma ehtimalı hər hansı liqandda olma ehtimalı ilə eynidir. Bu rabitənin kovalent xarakterli olduğunu göstərir. Əgər a=1 olarsa, rabitə yenə də ion xarakterli olacaqdır. Belə halda rabitəyaradan elektronlar kompleksəmələgətiricidə, rabitəzəiflədən elektronlar isə liqandlarda olur.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsinin d- elementlərinin kompleks birləşmələrinə tətbiqini $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ oktaedrik kompleksi misalında nəzərdən keçirək. Oktaedrik kompleksin koordinat sistemində Ti^{3+} ionu koordinat başlanğıcında, H_2O molekulları koordinat oxlarının üzərində yerləşirlər (şəkil 69). Kompleksin molekul orbitallarının əmələ gəlməsində Ti^{3+} ionunun (n-1)d, ns, np və altı H_2O molekullarının σ_s - orbitalları iştirak edir Ti^{3+} ionunun 4s- orbitalı sferik simmetriyaya malik olduğuna görə x, y, z, koordinat oxlarında yerləşən altı H_2O molekullarının

titan ionuna doğru istiqamətlənmiş σ_s (oksigen atomunun sp^3 orbitalları) orbitallarının hər biri ilə qapanaraq yeddi mərkəzli rabitəyaradan σ_s və rabitəzəiflədən σ_s^* molekul orbitallarını əmələ gətirir. σ_s - rabitəyaradan və σ_s^* - rabitəzəiflədən molekul orbitallarının 4s atom orbitalı ilə su molekullarının σ_s - orbitalları qrupunun kombinasiyasından əmələ gəlməsi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\sigma_s = s + (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\sigma_s^* = s - (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

Ti^{3+} ionunun 4p(p_x, p_y, p_z) orbitalları müvafiq koordinat oxlarında yerləşən H_2O molekullarının σ_s - orbitalları ilə qapanaraq üçmərkəzli üç rabitəyaradan ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$) və üç rabitəzəiflədən ($\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$) molekul orbitalları əmələ gətirirlər:

$$\sigma_x = p_x + (\sigma_2 - \sigma_5)$$

$$\sigma_x^* = p_x - (\sigma_2 - \sigma_5)$$

$$\sigma_y = p_y + (\sigma_3 - \sigma_6)$$

$$\sigma_y^* = p_y - (\sigma_3 - \sigma_6)$$

$$\sigma_z = p_z + (\sigma_1 - \sigma_4)$$

$$\sigma_z^* = p_z - (\sigma_1 - \sigma_4)$$

Ti^{3+} ionunun 3d- orbitallarından yalnız $3d_{eg}$ -orbitalları ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) H_2O molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar.

Onların H_2O molekullarının müvafiq σ_s - orbital qrupları ilə xətti kombinasiyası nəticəsində iki rabitəyaradan ($\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2}$)

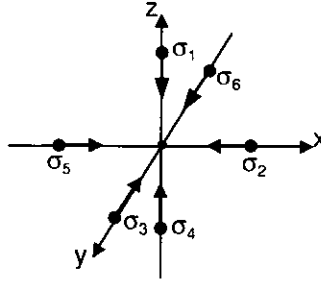
və iki rabitəzəiflədən ($\sigma_{x^2-y^2}^*, \sigma_{z^2}^*$) molekul orbitalları yaranır:

$$\sigma_{x^2-y^2} = d_{x^2-y^2} + (\sigma_2 - \sigma_5 + \sigma_3 - \sigma_6)$$

$$\sigma_{x^2-y^2}^* = d_{x^2-y^2} - (\sigma_2 - \sigma_5 + \sigma_3 - \sigma_6)$$

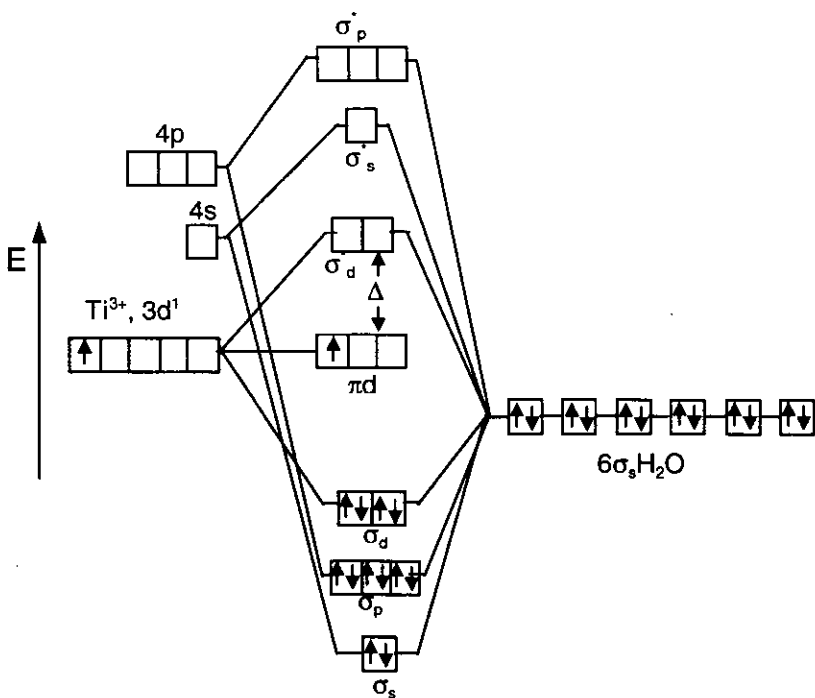
$$\sigma_{z^2} = d_{z^2} + (2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3)$$

$$\sigma_{z^2}^* = d_{z^2} - (2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3)$$



Şəkil 69. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ oktaedrik kompleksində H_2O molekullarının σ - orbitaları sistemi

$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ - orbitaları H_2O molekullarının σ_s - orbitalarına doğru istiqamətlənmədiklərinə görə onlarla qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Onlar, Ti^{3+} ionu ilə liqandlar arasında rabitənin yaranmasına təsir etmirlər. Bu orbitaların simmetriyası onların liqandların σ - tipli orbitaları ilə qapanmalarına imkan vermir. Belə orbitalar kompleksmələğətiricidə lokallaşırlar. Kompleks birləşmənin molekulunda rabitəyaratmayan molekul orbitaları kimi iştirak edirlər. Onlar π_d ilə işarə olunurlar. Beləliklə, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksində Ti^{3+} ionunun doqquz valent orbitalı ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$) və $6\text{H}_2\text{O}$ molekullarının $6\sigma_s$ orbitalarından 15 molekul orbitalı əmələ gəlir (şəkil 70): $\sigma_s(\sigma_p(\sigma_{p_x}, \sigma_{p_y}, \sigma_{p_z}), \sigma_d(\sigma_{d_{x^2-y^2}}, \sigma_{d_{z^2}}), \pi_d(\pi_{d_{xy}}, \pi_{d_{xz}}, \pi_{d_{yz}}), \sigma^*d(\sigma^*d_{x^2-y^2}, \sigma^*d_{z^2}), \sigma^*p(\sigma^*p_x, \sigma^*p_y, \sigma^*p_z)$. Enerjisi yaxın olan molekul orbitaları eyni səviyyədə yerləşirlər. d-elementlərinin oktaedrik σ - tipli komplekslərində 7 enerji səviyyəsi olur: üç rabitəyaradan (σ_s , σ_p , σ_d), üç rabitəzəiflədən (σ^*_d , σ^*_s , σ^*_p), bir rabitəyaratmayan (π_d).



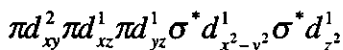
Şəkil 70. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ oktaedrik kompleksinin molekul orbitallarının energetik diaqramı.

Kompleksin energetik sxemindən göründüyü kimi rabi-təyaradan enerji səviyyələri $6\text{H}_2\text{O}$ molekullarının $6s$ elektron cütləri (cəmi 12 elektron) ilə tamamlanır. Ti^{3+} ionunun bir d -elektronu rabitəyaratmayan π_d - enerji səviyyəsində yerləşir: $\sigma_s^2 \sigma_d^4 \sigma_p^6 \sigma_d^1$.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsi d - elementlərinin kompleks birləşmələrində d - orbitallarının t_{2g} və e_g – orbitallarına şaxələnməsini nəzərə alır. Lakin kristal sahəsi nəzəriyyəsiindən fərqli olaraq d - orbitallarının şaxələnməsi elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin deyil, molekul orbitallarının əmələ gəlməsinin nəticəsi kimi izah olunur. d - elementlərinin oktaedrik komplekslərində d - elektronları rabitəyaratmayan $\pi_d(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ və rabitəzəiflədən $\sigma_d (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ enerji sə-

viyyələrində yerləşirlər. Elektronların π_d və σ_d^* enerji səviyyələrinin molekul orbitallarında paylanması d- elektronlarının sayından və şaxələnmə parametrinin qiymətindən asılı olur. d- elektronlarının sayı 1-dən 3-ə qədər (d^1 - d^3) olan kompleksmələğətiricilərdə elektronlar liqand sahəsindən asılı olmadan π_d - səviyyəsinin molekul orbitallarında Hund qaydasına uyğun ardıcılıqla yerləşirlər. Onların əmələ gətirdikləri komplekslər yüksək spinli, paramaqnit olurlar.

d-elektronlarının sayı 4-8 (d^4 - d^8) olan hallarda elektronların π_d və σ_d^* səviyyələrində paylanması liqand sahəsindən asılı olur. Zəif liqand sahəsində π_d və σ_d^* səviyyələri arasında enerji fərqi (Δ) az olduğuna görə yalnız sərbəst σ_d^* səviyyəsinin orbitallarının hər birində bir elektron yerləşdikdən sonra qalan elektronlar π_d səviyyəsində olan elektronlarla qoşalaşırlar. Belə elektron konfigurasiyasına malik olan komplekslərdə qoşalaşmamış elektronların sayı çox olur. Məsələn, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksində Co^{3+} ionunun $3d^6$ elektronları π_d və σ_d^* səviyyələrində aşağıdakı kimi paylanır:



Kompleksin elektron konfigurasiyasında 4 qoşalaşmamış elektronun olması göstərir ki, o yüksək spinlidir, paramaqnitdir. π_d və σ_d^* səviyyələri arasında enerji fərqi böyük olduqda (qüvvətli sahə) d-elektronları əvvəlcə π_d səviyyəsində qoşalaşırlar. σ_d^* səviyyəsinin elektronla tutulması yalnız π_d səviyyəsi tamamlandıqdan sonra mümkündür. Məsələn, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksində $\text{Co}^{3+}(3d^6)$ ionunun elektronları qüvvətli liqand sahəsinin təsirindən rabitəyaratmayan π_d səviyyəsində yerləşirlər: $\pi_{d_{xy}}^2 \pi_{d_{xz}}^2 \pi_{d_{yz}}^2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ aşağı spinli kompleksdir, diamaqnitdir. Molekul orbitalları nəzəriyyəsinin zəif oktaedrik sahədə yüksək spinli və qüvvətli sahədə aşağı spinli komplekslərin mövcud olmasına dair ideyası təcrübədə təsdiq edilmişdir. d-elektronlarının sayı 9-

dan 10-a qədər olan kompleksmələğətiricilərin komplekslərində elektronların π_d və σ_d^* səviyyəsində paylanması liqand sahəsindən asılı olmur.

Kompleks birləşmələrin molekul orbitalları nəzəriyyəsinə əsaslanan energetik diaqramları onların quruluşu, fiziki və kimyəvi xassələri haqqında daha geniş məlumata malik olur. Molekul orbitallarının energetik diaqramları rabitənin delokallaşması, ion və ya kovalent xarakteri, kompleks birləşmələrin maqnit və optik xassələri, davamlılığı və s. haqqında aydın təsəvvür yaradır. Məsələn, d-elementlərinin kompleks birləşmələrinin rəngi elektronların işıq kvantının təsirindən π_d ($\pi_{d_{xy}}$, $\pi_{d_{xz}}$, $\pi_{d_{yz}}$) və ya rabitəyaradan molekul orbitallarından rabitəzəiflədən σ_d^* ($\sigma_{d_{x^2-y^2}}^*$, $\sigma_{d_{z^2}}^*$) molekul orbitallarına keçməsi nəticəsində yaranır. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksi dalğa uzunluğu 500 nm olan işığı udmaqla π_{xy} -elektronu σ_d^* səviyyəsinə keçir və məhlul bənövşəyi rəng alır.

Molekul orbitalları nəzəriyyəsi d-elementlərinin kompleks birləşmələrində π rabitələrin əmələ gəlməsini izah edir. Oktaedrik komplekslərdə π -rabitələri liqandların tamamlanmış və ya sərbəst π -orbitallarının kompleksmələğətiricinin $t_{2g}(d_{xy}$, d_{xz} , $d_{yz})$ orbitalları ilə qapanmasından əmələ gəlir. Oktaedrik konfigurasiyada hər bir liqandın bir-birinə perpendikulyar yerləşən iki π -orbitalı olur. 6 liqandın 12 π -orbitalları t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} , t_{2u} simmetriya siniflərinə aid olan, üçqat cırışımış, dörd orbital qruplarına ayrılırlar. Metal atomunda liqandların t_{1g} və t_{2u} orbitallarının simmetriyasına uyğun orbitallar olmadığına görə onlar π -rabitənin yaranmasında iştirak etmirlər. t_{1u} orbital qrupu metalın t_{1u} orbitalları (p-orbitalları) ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Lakin metalın p-orbitalları σ -rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak etdiklərinə görə belə qarşılıqlı təsirlərin əhəmiyyəti böyük ola bilməz. Liqandların göstərilən orbital qruplarından yalnız t_{2g} -orbitallar qrupu kompleksmələğətiricinin t_{2g} -orbitalları (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ilə əhəmiyyətli dərəcədə qapanaraq π -rabitələri əmələ gətirirlər. Kompleksmələğə-

tiricinin t_{2g} -orbitallarının liqandların t_{2g} -orbitallar qrupu ilə xətti kombinasiyasından üç rabitəyaradan π_d və üç rabitəzəiflədən π_d^* molekul orbitalları yaranır:

$$\pi_{dxy} = d_{xy} + (\pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{3x} + \pi_{6y})$$

$$\pi_{dxy}^* = d_{xy} - (\pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{3x} + \pi_{6y})$$

$$\pi_{dxz} = d_{xz} + (\pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{2x} + \pi_{5y})$$

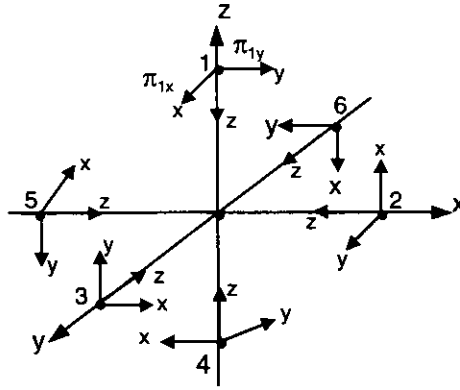
$$\pi_{dxz}^* = d_{xz} - (\pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{2x} + \pi_{5y})$$

$$\pi_{dyz} = d_{yz} + (\pi_{1x} + \pi_{4y} + \pi_{3y} + \pi_{6x})$$

$$\pi_{dyz}^* = d_{yz} - (\pi_{1x} + \pi_{4y} + \pi_{3y} + \pi_{6x})$$

Burada liqandların π -orbitallarının qapanmada iştirakını müəyyən etmək üçün indekslərdən istifadə olunmuşdur. Məsələn, π_{2y} 2-ci liqandın π -funksiyasının lokal koordinat sisteminin (liqandların koordinatları) y oxuna paralel orientasiya olunduğunu göstərir. Oktaedrik komplekslərin σ -və π -molekul orbitallarının ümumi sistemində liqandların σ -orbitalları liqand sisteminin z oxuna münasibətdə ox simetriyasına malik olurlar. π -orbitalları isə z oxuna perpendikulyar yerləşməklə x və y oxları boyunca orientasiya olunurlar (şəkil 71).

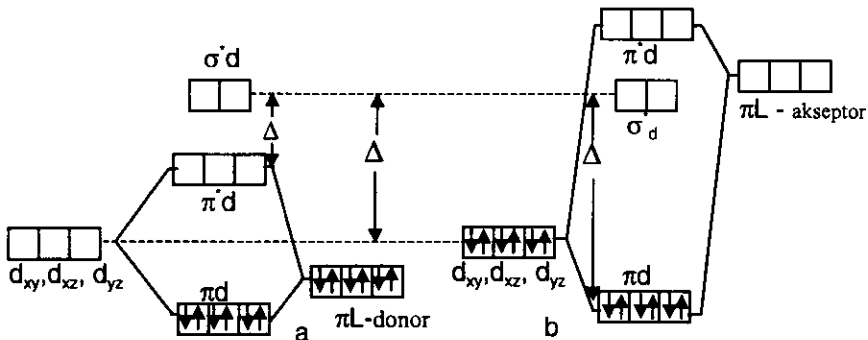
d -elementlərinin oktaedrik komplekslərində t_{2g} orbitalları liqandların π -orbitalları ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda şaxələnmə parametrinin qiyməti dəyişir. σ , π -donor liqandlarda (H_2O , OH^- , F^-) bölünməyən elektron cütleri p -atom orbitallarında və ya π -molekul orbitallarında yerləşirlər. π -molekul orbitallarının enerjisi kompleksmələğətiricinin t_{2g} -orbitallarının enerjisindən az olur. Onlar arasında qarşılıqlı təsir yaranmadıqda t_{2g} orbitallarının stabilliyi pozulur və nəticədə şaxələnmə parametrinin qiyməti kiçilir (şəkil 72, a). Elektron sıxlığının müəyyən hissəsi liqanddan kompleksmələğətiricinin sərbəst t_{2g} -orbitallarına keçir və π -donor-akseptor rabitəsi yaranır.



Şekil 71. d-elementlerinin oktaedrik komplekslerinde σ - və π - orbitalları sistemi

σ -donor və π -akseptor liqandların (CO , CN^- , NO , NO_2^-) π -d-molekul orbitallarının əmələ gəlməsində iştirak edən rabitəzəiflədən π^* -molekul orbitalları kompleksmələğətiricinin t_{2g} -orbitallarının enerji səviyyəsindən yüksəkdə yerləşirlər. π - qarşılıqlı təsirləri nəticəsində t_{2g} -orbitallarının enerjisi e_g -orbitallarına nisbətən stabilləşir və buna görə də şaxələnmə parametrinin qiyməti artır (şəkil 72,b). t_{2g} orbitalında elektron sıxlığının müəyyən hissəsi liqandın π^* -molekul orbitalına keçir və π -donor-akseptor (dativ rabitə) rabitəsi əmələ gəlir.

d-elementlerinin oktaedrik komplekslərində σ -rabitələrlə yanaşı π -rabitələrin yaranması onların energetik diaqramlarını müəkkəbləşdirir. Belə ki, oktaedrik komplekslərin altı rabitəyaradan σ -molekul orbitallarına üç rabitəyaradan π -molekul orbitalları əlavə olunur. Belə komplekslərin rabitəyaradan molekul orbitallarında 18 elektron yerləşə bilər.



Şəkil 72. d-elementlərinin oktaedrik komplekslərində π -donor (a) və π -akseptor (b) liqandların iştirakı ilə π_d -molekul orbitallarının əmələ gəlməsi.

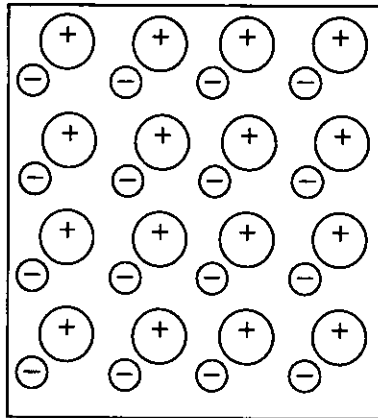
4.14. METAL RABİTƏSİ

Maddənin metal halı (metal xassəsi ilə xarakterizə olunan kondensləşmiş hal) yüksək elektrik və istilik keçiriciliyinə görə metal quruluşuna malik olmayan maddələrdən fərqlənir. Metal halının digər xüsusiyyəti onun kristal qəfəsində atomların koordinasiya ədədlərinin böyük olmasıdır. Metal qəfəsləri davamlı sistemlərdir. Onlarda atomların bir-birindən ayrılma enerjisi metalların dövri sistemdə yerləşməsindən asılı olaraq dəyişir.

Metallara məxsus olan xassələr onlarda xüsusi rabitə növünün-metal rabitəsinin olması ilə əlaqədardır. Metal rabitəsi atomların xarici elektronlarının ümumiləşməsinə əsaslanan çoxmərkəzli kimyəvi rabitədir. Metal rabitəsi maddənin yalnız kondensləşmiş halı üçün xarakterikdir. Buxar və qaz halında bütün maddələrin həmçinin metalların atomları bir-biri ilə yalnız kovalent rabitə ilə birləşirlər.

XX əsrin əvvəllərində Hollandiya alimi X.A.Lorens qazların kinetik nəzəriyyəsinə əsaslanaraq metallarda elektrik keçiriciliyini izah etmək üçün sərbəst elektronlar nəzəriyyəsinə vermişdir. Bu nəzəriyyəyə görə metal atomlarında valent elektronlarının nüvə ilə əlaqəsi zəif olduğuna görə metal kristal qəfəsində yerlərini asanlıqla dəyişə bilərlər. Bunun nəticəsində metalın kristal qəfəsində sərbəst elektron toplusu «elektron qazı» və metal ionları əmələ gəlir. Müsbət yüklü metal ionları kristal qəfəsinin qovşaqlarında yerləşirlər. Sərbəst elektronlar metal qəfəsində bərabər paylanırlar və müsbət yüklü metal ionlarını vahid bir sistemdə birləşdirir (şəkil 73).

«Elektron qazı» haqqında təsəvvürlərə əsaslanan metal rabitəsi modelinə görə metalların yüksək sıxlığı, ərimə və qaynama temperaturuna malik olmalarının əsas səbəbi metal kristalında «elektron qazı»nın müsbət yüklü ionlar arasında möhkəm rabitə yaratmasıdır. Bu model metalların döyülmə qabiliyyəti və elastikliyi də izah edir. Metallarda elektron qazı müsbət yüklü ionları bir-birindən ekranlaşdırmaqla güclü itələmə qüvvələrinin yaranmasına mane olur. Buna görə də metalların mexaniki emalı prosesində metal kristalı dağılmadan formasını dəyişir.



Şəkil 73. Metal kristal qəfəsinin sxemi: (+)-metal ionları, (-)-elektronlar

Metal rabitəsinin «elektron qazı» modeli metallarda keçiriciliyi və başqa xassələri izah edir. Lakin metalların xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığını, xüsusi istilik tutumunu və s. izah edə bilmir. Lorensin sərbəst elektronlar nəzəriyyəsinə görə elektronun kinetik enerjisi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT \quad (IV.48)$$

burada k-Bolsman sabitidir. Bu tənliyə görə temperatur artdıqca elektronun sürətinin artmasına uyğun olaraq keçiricilik də artmalıdır. Lakin temperatur artdıqca metalların elektrik keçiriciliyi azalır. Yaranmış ziddiyəti yalnız maddənin metal halının izahına kvant nəzəriyyəsini tətbiq etdikdən sonra aradan qaldırmaq mümkün olmuşdur. İsveç alimi (fizik) Volfqanq Pauli sərbəst elektronlar nəzəriyyəsini inkişaf etdirərək onun kvant-mexaniki variantını hazırladı (1925) və bununla da metallar haqqında müasir nəzəriyyənin əsasını qoydu.

Kvant mexanikasının müddəalarına əsaslanan hesablamaları (Fermi, Dirak, 1926) metallara tətbiq etdikdə elektronun enerjisi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$E_0 = 36,1 \left(\frac{n_0}{V_0} \right)^{2/3} \quad (IV.49)$$

burada E_0 -Fermi enerjisidir. Bu enerji $T_0=0$ -olan halda elektronun metalda malik olduğu enerjiyə bərabərdir. V_0 -metalin mol-atomunun tutduğu həcm, n_0 -bir atoma düşən keçirici elektronların sayıdır.

Fermi-Dirak nəzəriyyəsinə görə metallarda «elektron qazı» yüksək enerji ilə xarakterizə olunur. Onlar Pauli prinsipinə əsaslanaraq göstərmişlər ki, verilmiş enerji şəraitində yalnız iki elektron enerjisi sıfıra bərabər olan orbitalı tuta bilər, qalan elektronlar yüksək enerjiyə malik olan orbitallarda yerləşirlər. Buna görə də temperaturun artması praktiki olaraq elektronun sürətinə təsir etmir. Metallarda keçiricilik elektronları enerjilərinə görə cırılmış vəziyyətdə olurlar. Temperatur

artdıqda metallarda elektrik keçiriciliyinin azalmasının əsas səbəbi elektronların cırlaşmasıdır.

(IV.49) tənliyi metallarda Fermi enerjisini hesablamağa imkan verir. Bu enerjinin qiyməti qələvi metallarda litiumdan (4,74 eV) seziyuma (1,53 eV) doğru azalır. Mis, gümüş və qızıl müvafiq olaraq 7,10 eV, 5,52 eV, 5,66 eV-a bərabər olur.

Metallarda enerji səviyyələrinin qanunauyğunluqları və elektronların paylanmasının prinsipləri əsasında metal rabitəsinin təkmilləşmiş modeli yaranmışdır. Metal kristal qəfəsində atomlararası fəzada elektron sıxlığının paylanması kovalent və metal rabitələrinin əmələ gəlməsində oxşarlığın olduğunu təsdiq edir. Lakin kovalent rabitənin əmələ gəlməsində iki atomun valent elektronları iştirak etdiyi halda metal rabitəsi çoxlu sayda atomların valent elektronlarının ümumiləşməsindən («elektron toplusu») əmələ gəlir. Kovalent rabitə istiqamətlənməyə malik olur və elektron cütü iki atom arasında lokallaşır. Metal rabitəsində istiqamətlənmə olmur, elektron sıxlığı qonşu atomlar arasında bərabər paylanır. İki elektronlu ikimərkəzli rabitəyə nisbətən metal rabitəsində atomların koordinasiya ədədi böyük olur. Məsələn, qələvi metallarda bir valent elektronu 8 atom arasında rabitə yaradır. Valent elektronlarının sayı az olduğuna görə atomlar arasında yaranan metal rabitələrinin hər biri ayrılıqda Na_2 və K_2 molekulunda olan rabitəyə nisbətən zəif olur. Lakin metal kristalında belə rabitələrin sayı çox olduğuna görə atomlar bir-biri ilə möhkəm birləşirlər.

Metal rabitəsinin möhkəmliyi rabitədə iştirak edən valent elektronlarının sayından asılı olur. Qələvi metallarda rabitənin əmələ gəlməsində hər atomun bir, qələvi-torpaq metallarında iki, xrom yarımqrupu metallarında altı valent elektronu iştirak edir. Valent elektronlarının sayı artdıqca metalların bərkliyi, ərimə və qaynama temperaturları yüksəlir.

Metal rabitəsi elektron əskikliyi olan delokallaşmış rabitədir. Valent rabitələri nəzəriyyəsinin metal rabitəsinə tətbiqi məhduddur. Belə quruluşları yalnız molekul orbitalları

nəzəriyyəsi (MON) izah edir. Bu nəzəriyyəyə görə metal kristalına böyük bir molekul kimi baxılır. Metal rabitəsinin molekul orbitalları nəzəriyyəsi əsasında hazırlanmış təkmilləşdirilmiş modelinə görə molekularda olduğu kimi metallarda da kimyəvi rabitə (metal rabitəsi) qarşılıqlı təsirdə olan atomların valent orbitallarının xətti kombinasiyasından yaranır. Belə ki, n sayda atom orbitalından n delokallaşmış molekul orbitalı əmələ gəlir.

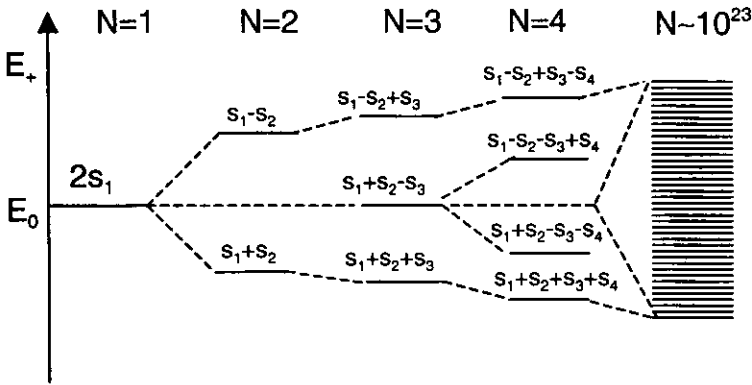
İki atom vahid sistemdə birləşdikdə onların hər birinin enerji səviyyəsi şaxələnir və belə sistem bir-birinə yaxın yerləşən iki səviyyədən ibarət olur. Belə ki, enerjisi bərabər olan iki atom orbitalından iki molekul orbitalı əmələ gəlir. Onlardan biri (RZMO) yüksək enerjiyə, digəri (RYMO) aşağı enerjiyə malik olur. $N \approx 10^{23}$ atomu olan kristalda atom enerji səviyyələrinin şaxələnməsi nəticəsində 10^{23} molekul enerji səviyyəsi yaranır (şəkil 74). Molekul orbitallarının sayı artdıqca onlar bir-birinə daha çox yaxınlaşırlar və nəticədə qonşu molekul orbitalları arasında enerji fərqi götürülür. Molekulda elektronun enerjisinin qiymətləri dəsti fasiləsiz enerji zonası əmələ gətirir.

Zona daxilində səviyyələrin enerji fərqi çox kiçik olur ($\sim 10^{23}$ eV). Bu zonadan kənarında elektronun enerjisi müxtəlif ola bilər. Beləliklə, metallarda əmələ gələn molekulyar enerji səviyyələri onların enerji zonalarına çevrilirlər.

Enerji zonaları metal atomlarının müxtəlif valent təbəqələrində ns , np və $(n-1)d$ atom orbitallarının xətti kombinasiyası nəticəsində əmələ gəlir.

ns , np və $(n-1)d$ yarım səviyyələrinin enerjisi müxtəlif olduğuna görə müvafiq atom orbitallarının xətti kombinasiyasından enerjilərinə görə fərqlənən s -zona, p -zona və d -zona yaranır. Bu zonaların enerjisi metalın növündən asılı olaraq müxtəlif olur. Bəzi metallarda enerjisi yaxın olan zonalar vahid enerji zonasında birləşirlər. Bəzilərində isə bir-birinə yaxın yerləşən enerji zonaları arasında elektronlar üçün əlverişli olmayan qadağan zonası olur.

Enerji zonasında molekül orbitallarının sayı atom orbitallarının sayına bərabərdir. Hər bir atomda bir ns-orbitali olduğuna görə s-zonasında molekül orbitallarının sayı metal atomlarının sayına bərabər olur. Atomda np-orbitallarının sayına (hər atomda üç np-orbitali olur) uyğun olaraq p-zonasında molekül orbitallarının sayı atomların sayından üç dəfə çox olur. Atomda beş nd-orbitali olduğuna görə d-zonasında molekül orbitallarının sayı atomların sayından beş dəfə çox olacaqdır.



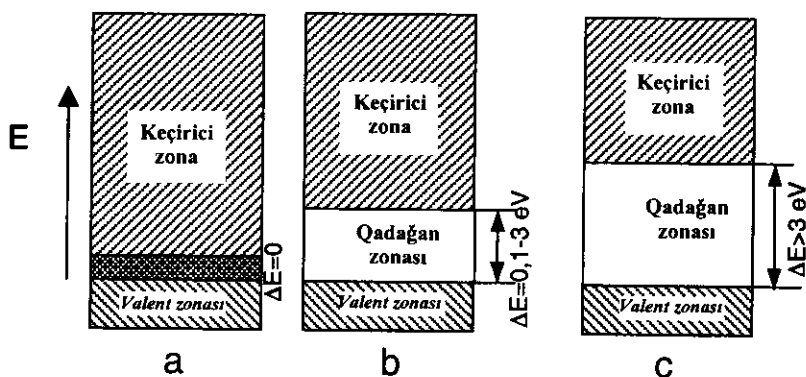
Şəkil 74. Litium metalında atomların valent orbitallarının xətti kombinasiyasından molekül orbitallarının əmələ gəlməsi və onların enerji zonasına çevrilməsinin sxemi

Qələvi metalların kristal qəfəsində molekül orbitalları əsasən atomların ns-valent orbitallarının xətti kombinasiyasından əmələ gəlir. Lakin ns- və np-orbitalları bir-birinə yaxın yerləşdikdə molekül orbitallarının hibridləşməsi də mümkündür. 74-cü şəkildə litium kristalında 2, 3, 4, ... 10^{23} atomun 2s orbitalinin qarşılıqlı təsirindən molekül orbitallarının əmələ gəlməsi və onların metalın enerji zonasına çevrilməsinin sxemi verilmişdir.

Enerji zonasında elektronların yerləşməsi Pauli prinsipinə əsaslanır. Qələvi metalların enerji zonalarında kvant vəziyyətlərinin sayı atomların sayından iki dəfə çox olur. Belə

ki, N atomun əmələ gətirdiyi kristalın enerji zonasında kvant vəziyyətlərinin sayı $2N$ -ə bərabərdir. Hər bir kvant vəziyyətində iki elektron ola bilər. s -, p -, d - orbitallarının qapanmasından əmələ gələn zonada müvafiq olaraq $2N$, $6N$, $10N$ elektron yerləşə bilər. Enerji zonasının elektronlarla dolması metal atomunun valent orbitallarında olduğu kimidir. Litium atomunda $2s$ -orbitalı yarıya qədər dolduğuna görə metal kristalında s -zonası da yarıya qədər dolur. Buna görə də metalın energetik zonasında boş yerlər olur.

Elektronlarla tutulan zona valent zonası adlanır. Enerjisinə görə valent zonasından yüksəkdə yerləşən və elektronlarla tutulmayan zonaya keçirici zona deyilir (şəkil 75). Valent zonası ilə keçirici zona arasında qadağan zonası ola bilər (şəkil 75b, və c.). Qadağan zonası olmayan (valent zona ilə keçirici zonanın qapanması, $\Delta E=0$) kristal metal xassəsi göstərir, keçiricidir (şəkil 75, a). Qadağan zonasının eni $\Delta E=0,1-3$ eV olan kristal yarımkeçirici (şəkil 75, b), 3 eV-dan böyük olan ($\Delta E>3$ eV) kristal isə dielektrikdir (şəkil 75, c).



Şəkil 75. Metallar, yarımkeçiricilər və dielektrlərdə energetik zonaların sxemi

Metal kristal qəfəsinə malik olan maddələrin quruluşu onlarda elektrik keçiriciliyini izah etməyə imkan verir. Bir valent elektronu olan birinci qrupun metallarında və tamamlanmamış $(n-1)d$ təbəqəsinə malik olan IIIB-VIIB qruplarının d -metallarında elektrik keçiriciliyi tamamlanmamış

energetik zonada elektronların xarici sahənin təsirindən keçiricilik «dəhlizində» həmin sahə istiqamətində nizamlı yerləşməsi nəticəsində yaranır.

Qələvi-torpaq metallarında keçiriciliyin izahı valent orbitallarının hibridləşməsinə əsaslanır. Onların atomlarında ns-valent təbəqəsi elektronlarla tam dolduğuna görə (ns^2) belə təsəvvür yarana bilər ki, kristalda s-zonası da tam dolmalı və metal dielektrik xassəsi göstərməlidir. Lakin bu metalların yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olmaları göstərilən quruluşa uyğun gəlmir. Onlarda elektrik keçiriciliyi hibridləşmə faktoruna görə izah olunur. Metal qəfəsində tamamlanmış ns-zonası ilə np-valent orbitallarından əmələ gələn zona qapanır. np-zonasında 6N boş yerin olduğunu nəzərə alsaq, nsp-hibrid zonasında boş yerlərin sayı 8-ə bərabər olur. Onlardan yalnız 2N yer elektronlarla tutulur. Beləliklə, hibridləşmiş zonada boş səviyyələrin olması metal keçiriciliyini təmin edir.

d-metallarının fiziki xassələri (ərimə və qaynama temperaturu, atomlara dissosiasiyası, bərkliyi və s.) göstərir ki, onlarda kimyəvi rabitəni yalnız qələvi və qələvi-torpaq metalları üçün xarakterik olan metal rabitəsi tipi ilə izah etmək olmur. Fiziki tədqiqat üsullarının köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, keçid metallarında valent elektronlarının yalnız müəyyən bir hissəsi keçiricilik zonasında olur, qalan hissəsi qonşu atomlar arasında istiqamətlənmiş rabitə yaradırlar. Məsələn, sirkonium metalında hər atoma düşən sərbəst elektronların sayı 1,4-ə, niobiumda 1,2-yə bərabər olur. Bu metallarda elektronların qalan hissəsi d-orbitallarının qapanması nəticəsində davamlı kovalent rabitə əmələ gətirirlər.

d-metallarında rabitə enerjisi əsasən d-elektronlarından asılı olur. Metal qəfəsinin d-zonasında rabitəzəiflədən molekul orbitalları elektronlarla dolduqca rabitələrin sayı azalır. Buna görə də kimyəvi elementlərin dövrü sistemində dövrün sonuna doğru keçid metallarının ərimə və qaynama temperaturları azalır.

✓ 4.14.1. YARIMKEÇİRİCİLƏR VƏ DİELEKTRİKLƏR

Qadağan zonasının eni təqribən $0,1 \pm 3\text{eV}$ olan kristallarda (şəkil 75, b) elektronlar tam dolmuş zonadan (valent zonası) boş zonaya yalnız xarici faktorların (yüksək temperatur, xarici elektrik sahəsi, işıq fotonları, radioaktiv şüalar) təsirindən həyəcanlandıqda keçə bilər. Buna görə də onlarda keçiricilik elektronların həyəcanlanmış halında yaranır. Lakin belə maddələrin tərkibinə valent elektronlarının enerjisi boş enerji zonasının enerjisinə yaxın olan başqa elementlərin müəyyən sayda atomu daxil edildikdə onlar keçirici xassəyə malik olurlar. Belə halda elektrik keçiriciliyini aşqarın elektronları yaradır. Beləliklə, qadağan zonasının eni 3 eV -dan kiçik olan bərk maddələr xüsusi şəraitdə keçiricilərə çevrilirlər. Belə maddələrə yarımkeçiricilər deyilir. Yarımkeçiricilər əsasən kristal maddələrdir, lakin bəzi şüşəyəbənzər və makromolekullu maddələr də yarımkeçirici xassəyə malik olurlar.

Yarımkeçiricilərə kimyəvi xassələrinə görə bir-birindən kəskin fərqlənən Ge, Si, B, C, Se, Te, oksidlər (Cu_2O , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3), sulfidlər (Ag_2S , ZnS , HgS), karbidlər (SiC), fosfidlər (GaP) və s. maddələr aiddir.

Yarımkeçiricilərdə elektrik cərəyanının ötürülməsində valent zonasından keçirici zonaya keçən elektronlardan başqa elektronların tərk etdikləri valent zonasında əmələ gələn «yuvacıqlar» da (deşiklər) iştirak edirlər. Elektron yuvacıqları özlərini müsbət yük kimi aparırlar. Enerji zonasının aşağı sahəsindən bu yuvacıqlara elektronlar keçir. Beləliklə, yuvaciq yerini dəyişir və keçiricilikdə iştirak edir. Elektron – yuvaciq keçiriciliyinə malik olan maddələr məxsusi yarımkeçiricilər (məsələn, germanium, silisium) adlanırlar. Germanium və silisium kristallarında mütləq temperaturda qadağan zonasının eni müvafiq olaraq $0,75$ və $0,21\text{ eV}$ -a bərabərdir.

Məxsusi yarımkeçiricilərə enerji səviyyələri yarımkeçiricilərin valent zonası ilə keçirici zona arasında yerləşən xüsusi aşqar daxil etdikdə onlar elektron keçiriciliyinə malik olurlar.

Bu üsulla alınan kristal maddələrə aşqar yarımqeçiricilər deyilir. Məsələn, germanium kristalına donor aşqarlar (fosfor, arsen, stibium) daxil etdikdə onların elektronları kristalın keçiricilik zonasına keçir və onun elektrik keçiriciliyini artırır. Belə yarımqeçiricilər n-tipli yarımqeçiricilər adlanır. TiO_2 , CdS , V_2O_5 , Ag_2S , HgS , Al_2O_3 n –tipli yarımqeçiricilərdir. Onlarda elektrik cərəyanı donorların verdiyi elektronlarla ötürülür.

Yarımqeçiricilik xassəsi akseptor aşqarlarla da yaradılır. Germaniuma bor, alüminium, indium kimi akseptor aşqarlar daxil etdikdə elektronlar germanium kristalının valent zonasından akseptorların zonalarındakı boş səviyyələrə keçir. Beləliklə, yarımqeçiricinin dolmuş zonasında elektron yuvacıqları yaranır. Qonşu elektronların bu yuvacıqlara keçməsi nəticəsində yuvacıqlar yerlərini dəyişir və kristalda elektrik keçiriciliyi yaranır. Bu tip yarımqeçiricilər yuvacıq yarımqeçiriciləri və ya p-tipli yarımqeçiricilər adlanır. p-tipli yarımqeçiricilərə Cu_2O , Ag_2O , Cu_2S , Te , Se , Hg_2O , NiO , MnO , SnO və s. aiddir. Aşqar keçiriciliyi kimyəvi reaksiyalar nəticəsində də yarana bilər. Məsələn, dəyişkən valentli bəzi metal oksidlərinin kristalları reaksiya prosesində az miqdarda reduksiya olunduqda n-tipli, oksidləşdikdə isə p-tipli yarımqeçiricilərə çevrilirlər.

Ge , Si , Pb , Te , SiC , FeS və s. yarımqeçiricilərə müvafiq aşqarlar daxil etməklə onları n və ya p-tipli keçiricilərə çevirmək olar. V qrup elementlərinin fosfor, arsen və s. valent elektronları germaniuma nisbətən bir vahid çox olduğuna görə donor aşqar kimi iştirak edərək germanium kristalını n-tipli yarımqeçiriciyə çevirirlər. III qrup elementlərində In , Ga və s. valent elektronları germaniuma nisbətən bir vahid az olduğundan akseptor aşqar kimi iştirak etməklə germaniumu p-tipli yarımqeçiriciyə çevirirlər. Təcrübədə kristalın bir hissəsini n-tipli, digər hissəsini isə p-tipli yarımqeçiriciyə çevirmək mümkün olmuşdur. Belə kristallar elektrik cərəyanının düzləndirilməsində istifadə olunurlar.

Yarımkəçiricilik xassəsi bir çox üzvi birləşmələr (antrasen, ftalosianin və s.) üçün də xarakterikdir. Tərkibində qoşulmuş ikiqat rabitələrin ($\cdots\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\cdots$) uzun zənciri olan makromolekullu birləşmələr yarımkəçiricilərdir. Onlarda π -elektronları qoşulmuş ikiqat rabitələrin ardıcılığı ilə birləşən bütün karbon atomları arasında bərabər paylanaraq çox-mərkəzli rabitə əmələ gətirirlər. π -elektronları qoşulmuş ikiqat rabitələrin zənciri boyunca hərəkət etdiklərinə görə qoşulmuş ikiqat rabitələr bəzi xassələrinə görə metallara oxşayırlar. Belə ki, qoşulmuş ikiqat rabitə sistemində sərbəst hərəkət edən elektronlar müəyyən şəraitdə bir molekuldan başqasına keçməklə makromolekulu bütövlükdə elektron keçiricisinə çevirirlər. Üzvi yarımkəçiricilər içərisində işığa həssas olanları da mövcuddur. Təbii makromolekullu maddələr olan xlorofil və zülallar da yarımkəçirici xassəyə malikdirlər.

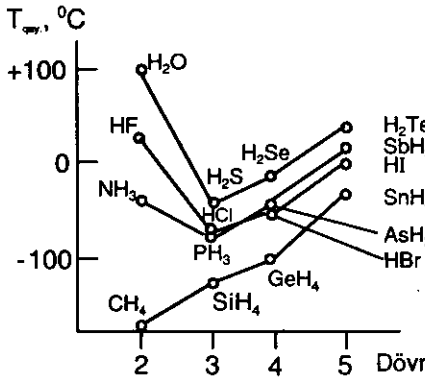
Yarımkəçiricilər mütləq sıfır temperaturunda (0K) özlərini dielektriklər kimi aparırlar. Temperatur artdıqda keçiricilik zonasına keçən elektronların sayı artır və yarımkəçiricilərin elektrik keçiriciliyi yüksəlir.

Yarımkəçiricilərin tətbiq sahələri çox genişdir. Hazırda onlardan elektronika, radiotexnika və elektrotexnikada düzləndiricilərin, fotoelementlərin və s. hazırlanmasında istifadə olunur.

Qadağan zonasının eni 3 eV-dan böyük olan maddələrdə (məsələn, almaz, kvars və s.) valent zonası elektronlarla tam dolur, keçiricilik zonası isə boş olur (şəkil 76, c). Onları ərimə temperaturlarına qədər qızdırdıqda belə elektronların qadağan zonasını aşıb keçiricilik zonasına keçməsi mümkün olmur. Buna görə də onlar elektrik cərəyanını keçirmirlər. Dielektriklərdə elektronların həyəcanlanmasına sərf olunan istilik enerjisi kristal qəfəsinin rabitə enerjisindən böyük olduğuna görə onlar elektron keçiriciliyi baş verməzdən əvvəl əriyirlər. Molekul kristal qəfəsinə malik olan bərk maddələr və ion kristallarının çoxu dielektriklərə aiddir.

4.15. HİDROGEN RABİTƏSİ

Hidrogen atomunun IVA-VIIA qrupların qeyri-metalları ilə əmələ gətirdiyi kovalent rabitəli birləşmələrin xassələrinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, elektromənilikləri böyük olan flüor, oksigen və azotun hidrogenli birləşmələrinin (HF , H_2O , NH_3) bərk və maye halda fiziki xassələri (özlülük, dielektrik sabiti, buxarlanma istiliyi, ərimə və qaynama temperaturları və s.) onların analoqlarının müvafiq xassələrindən kəskin fərqlənir. Kondensləşmiş halda hidrogen-flüorid, su və ammoniyakın fiziki xassələrinin belə qeyri-adi dəyişməsinə (məsələn, qaynama temperaturlarının yüksəlməsi, şəkil 76)



Şəkil 76. Hidrogen rabitəsinin qeyri-metalların hidrogenli birləşmələrinin qaynama temperaturlarına təsiri

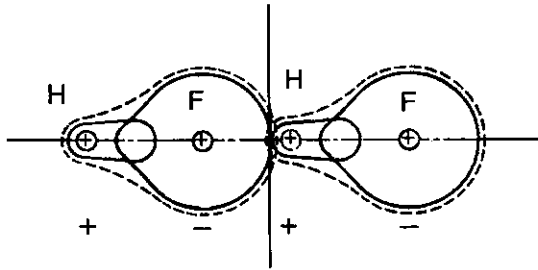
Van-der Vaals qüvvələrinin tam enerjisinə görə izah etmək mümkün olmur. Əgər HF , H_2O , NH_3 molekulları assosiasiya olunmasalar onların qaynama temperaturları müvafiq olaraq -150 , -110 və -140°C olar. Lakin maye halında onların qaynama temperaturlarının müvafiq olaraq $19,5$, 100 və $-33,25^\circ\text{C}$ -ə qədər yüksəlməsi molekullar arasında polyarlıqdan asılı olan əlavə qarşılıqlı təsirin mövcud olduğunu göstərir. Belə qarşılıqlı təsirlər tərkibində $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-$ və s. qruplar olan maddələrdə də aşkar edilmişdir.

Tərkibində elektromənfililiyi böyük olan atomla (F, O, N) birləşmiş bir və ya bir neçə hidrogen atomu olan molekulların kondensləşmiş halda rabitə enerjisinin öyrənilməsi nəticəsində məlum olmuşdur ki, onlar arasında xüsusi növ qarşılıqlı təsirlərin əmələ gəlməsinin əsas səbəbi hidrogen atomunun iki elektromənfi atom arasında rabitə yaratmasıdır. Hidrogen atomunun iştirakı ilə yaranan molekullararası qarşılıqlı təsiri hidrogen rabitəsi adlandırmaq qəbul olunmuşdur.

Hidrogen rabitəsi əsasən elektrostatik xarakterlidir. Lakin onun əmələ gəlməsində polyarlaşıma effekti, donor-akseptor qarşılıqlı təsirləri, itələmə qüvvələri və başqa faktorlar da iştirak edir.

Hidrogen atomunun eyni və ya müxtəlif molekulların tərkibinə daxil olan iki elektromənfi atomla birləşməsi onun elektron quruluşu ilə əlaqədardır. Hidrogen atomu elektromənfi atomla birləşdikdə onun yalnız $1s^1$ -orbitalı birqat kovalent rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edir. Hidrogenin başqa orbitalları, məsələn, $2s$ və $2p$ yüksək enerjiyə malik olduqlarına görə onların əlavə rabitənin yaranmasında iştirak etmələri mümkün deyil. Buna görə də hidrogenin əmələ gətirdiyi iki rabitədən biri kovalent, digəri hidrogen rabitəsi adlanan və yalnız hidrogen üçün xarakterik olan xüsusi rabitə növüdür.

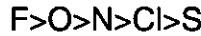
Hidrogen rabitəsi bir molekulun müsbət polyarlaşmış hidrogen atomu ilə başqa molekulun (və ya eyni molekul daxilində) mənfi polyarlaşmış atomu arasında yaranır. HF, H_2O , NH_3 , $-OH$, $-NH_2$ və s. molekul və atom qruplarında kovalent rabitənin elektron buludunun elektromənfi atoma (flüor, oksigen, azot və s.) tərəf çəkilməsi nəticəsində hidrogen atomu müsbət (δ^+), elektromənfi atom mənfi (δ^-) yüklənir. Başqa atomlardan fərqli olaraq hidrogen atomunun daxili elektron təbəqəsi olmadığına görə polyarlaşıma nəticəsində onun ölçüsü kəskin azalır, xarici səthində müsbət yükün sıxlığı artır. Polyarlaşmış hidrogen atomu ona qonşu olan polyar molekulun mənfi qütbünə (və ya aniona) kiçik məsafəyə qədər yaxınlaşmaq imkanına malik olduğuna görə onunla əlavə rabitə (H-rabitəsi) yaradır (şəkil 77).



Şeikl 77. HF molekulları arasında hidrogen rabitesinin əmələ gəlməsi

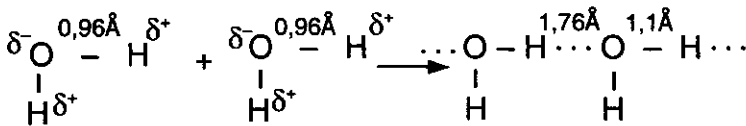
Hidrogen rabitəsi kovalent rabitədən zəif, Vander-Vaals qüvvələrindən davamlıdır. Onun enerjisi 8-40 kC/mol-a bərabər olur. Hidrogen rabitesinin əmələ gəlməsi və davamlılığı elementin elektromənfiliyindən və atom radiuslarından asılı olur.

Elektromənfilikləri böyük olan elementlərin hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək xassəsi aşağıdakı kimi dəyişir:



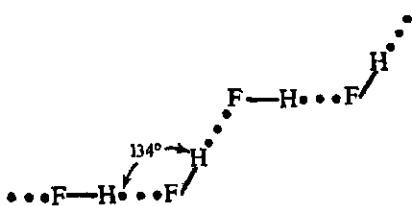
Hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək flüor, oksigen və azot atomları üçün daha çox xarakterikdir. Onların iştirakı ilə yaranan hidrogen rabitələrinin enerjisi F-O-N sırasında soldan sağa doğru qanunauyğun azalır: $-H...F(25-40 \text{ kC/mol})$, $-H...O(13-29 \text{ kC/mol})$, $-H...N(8-21 \text{ kC/mol})$.

Hidrogen rabitəsi əmələ gələrkən hidrogen atomunun qonşu molekulun elektromənfi atomuna cəzb olunması nəticəsində kovalent rabitənin uzunluğu artır, deformasiyaya uğrayır. Məsələn, su molekulunda kovalent rabitə $0,14\text{Å}(1,1 - 0,96 = 0,14\text{Å})$ uzanır:

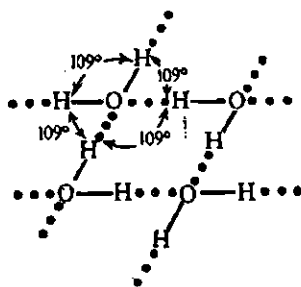


Hidrogen rabitəsinin uzunluğu hidrogen atomu vasitəsilə birləşən oksigen atomlarının mərkəzləri arasındakı məsafəyə görə təyin olunur. Maye suda oksigen atomları arasında məsafə 2,86 Å, O – H rabitəsinin uzunluğu isə 1,1 Å-ə bərabərdir. Bu məlumatlara görə H rabitəsinin (-H...O) uzunluğu tapılır: $2,86 - 1,1 = 1,76$ Å.

Hidrogen rabitəsinin iştirakı ilə molekullar assosiasiya olunaraq dimer və polimerlər əmələ gətirirlər. Hidrogen rabitələrinin enerjisinin az olmasına baxmayaraq assosiasiya olunmuş molekullarda onların sayı çox olduğuna görə maddələrin quruluşu, fiziki və kimyəvi xassələrinə təsir edir. HF molekulları birölcülü, H₂O molekulları üçölcülü quruluşlar əmələ gətirirlər:



(HF)_n

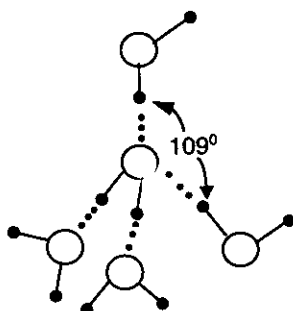


(H₂O)_n, buz

HF molekulları arasında hidrogen rabitələri davamlı olur. buna görə də HF molekulları bərk, maye və həmçinin qaz halında belə polimer zəncir əmələ gətirirlər. Molekulların assosiasiyası hidrogen-flüoridin ərimə və qaynama temperaturlarının yüksəlməsinə, turşuluq xassəsinin zəifləməsinə səbəb olur.

Su molekulunun hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək xassəsi onun tərkibində iki hidrogen atomunun və rabitəyaratmayan istiqamətlənmemiş iki elektron cütünün olmasına görə fərqlənir. Buz kristalında su molekulları tetraedrik quruluşlar əmələ gətirirlər. Bu quruluşlar bir-biri ilə hidrogen rabitələri

vasitəsilə birləşirlər. Oksigen atomlarının dörd sp^3 -hibrid orbitalları tetraedrlərin təpələrindən təxminən 109° bucaq altında istiqamətlənərək dörd rabitənin (iki kovalent, iki hidrogen rabitəsi) əmələ gəlməsində iştirak edirlər (şəkil 78). Eyni müstəviyə aid olan oksigen atomları laylarla yerləşən altıbucaqlılar əmələ gətirirlər. Molekulların belə yerləşməsinə uyğun olaraq çoxlu sayda boşluqlar yaranır. Buna görə də buzun sıxlığı maye suya nisbətən az olur. Buz əridikdə hidrogen rabitələri qırılır (15%-ə yaxın) və molekullar boşluqlara dolur. Nəticədə sıxlıq artır, həcm azalır. Maye su 4°C -də maksimum sıxlığa malik olur.

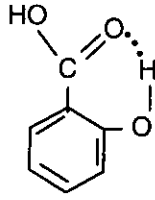


Şəkil 78. Buzun kristal quruluşunda hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi.

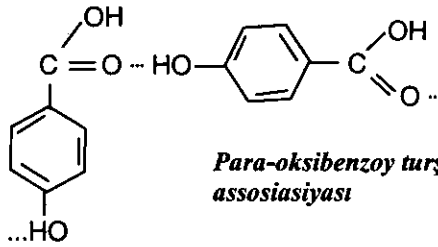
O-oksigen və • - hidrogen atomları.

HF molekulundan fərqli olaraq H_2O molekulu iki hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Suyun qaynama temperaturunun hidrogen-flüoridə nisbətən yüksək olması su molekulları arasında hidrogen rabitəsinin davamlı olduğunu göstərir.

Tərkibində $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ və s. qruplar olan üzvi birləşmələr hidrogen rabitələri əmələ gətirməklə assosiasiya olunurlar. Eyni molekulun daxilində hidrogen rabitəsi əmələ gətirməyə meyilli olan qrupların yerləşməsindən asılı olaraq molekul daxili və molekullararası hidrogen rabitələri əmələ gəlir. Məsələn, salisil turşusu (orto-oksibenzoy) üçün molekul daxili hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək xarakterikdir.



Lakin salisil turşusunun izomeri olan meta- və para-oksibenzoy turşularında –OH qrupu karboksil qrupundan –COOH uzaqda yerləşdiyinə görə molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi mümkün deyil. Belə halda molekullararası hidrogen rabitəsi yaranır:

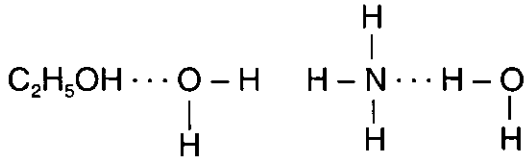


Salisil turşusunda hidrogen rabitəsinin əmələ gətirdiyi daxili qruplaşma onun xassələrinə təsir göstərir. Belə ki, meta- və para- izomerlərə nisbətən aşağı temperaturda əriyir (159°C), suda az həll olur. Meta- və para- izomerlərin ərimə temperaturları müvafiq olaraq 201°C və 210°C -ə bərabərdir.

Həllolma prosesində molekullararası hidrogen rabitəsinin iştirakı ilə həllolan maddə ilə həlledicidən ibarət davamsız birləşmələr – solvatlar (həlledici su olduqda hidratlar) əmələ gəlir:



Buna görə də maddələrin həll olması artır. Spirtlər, ammoniyak, hidrogen-xlorid və s. maddələrin suda böyük həcmdə həll olmalarının əsas səbəbi onların su molekulları ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirmələridir:



Zülallar, nuklein turşuları, sellüloza və s. polimerlərin mü-
rəkkəb quruluşları hidrogen rabitəsinin iştirakı ilə yaranır.

Hidrogen rabitəsinin təbiətdə və canlı orqanizmlərin həya-
tında rolu böyükdür. Hidrogen rabitələri az enerjiyə malik
olduqlarına görə canlı orqanizmlərin yaşaması üçün əlverişli
olan temperaturda onların qırılması və əmələ gəlməsi pro-
sesləri daima təkrarlanır. Bu proseslər hidrogen rabitəsinin
maddələr mübadiləsində və başqa bioloji proseslərdə rolunu
müəyyən edir.

Hidrogen rabitələrinin suyun fiziki xassələrində əmələ
gətirdiyi əsaslı dəyişikliklər (məsələn, yüksək istilik tutumu,
ərimə temperaturu, buxarlanma istiliyi və s.) Yer səthində
iqlimin əmələ gəlməsinin əsas faktorudur. Yer səthinin 71 %-
i su ilə örtülüdür. Su molekulları arasında hidrogen rabitə-
lərinin qırılması endotermik, əmələ gəlməsi ekzotermik
prosesdir. Dünya okeanı (okeanlar, dənizlər, göllər və s.) isti
dövlərdə istiliyi udmaqla, soyuq dövrlərdə isə istiliyi
ayırmaqla fəsillər arasında fərqi azaldır və Yer səthində
mülayim iqlim yaradır.

Suyun fiziki xassələri onun hüceyrələrdəki bioloji funk-
siyasına uyğundur. Suyun yüksək istilik tutumu istiqanlı
heyvanların bədən temperaturunun normada saxlanmasını
təmin edir. Maraqlıdır ki, suyun minimum istilik tutumu
(36,79°C) insan bədəninin normal temperaturuna uyğundur.
Xarici mühitdə temperatur aşağı düşdükdə su molekulları
arasında hidrogen rabitələri yaranmaqla (istilik ayrılması)
orqanizmi soyumaqdan qoruyur, əksinə hal baş verdikdə isə
hidrogen rabitələri qırılmaqla (istilik udulması) orqanizmin
qızmasının qarşısını alır.

ƏDƏBİYYAT

1. В.Хабердицл. Строеение материи и химическая связь. Изд. «Мир». М., 1974.
2. Л.Полинг. Общая химия. Изд. «Мир». М., 1974.
3. Д.Ж.Кемпбел. Современная общая химия. Т. 1, 2, 3. Изд. «Мир». М., 1975.
4. К.Дей, Д.Селбин. Теоретическая неорганическая химия. Издание. 3-е. Изд. «Химия». М., 1976.
5. İ.İ.Hüseynov, В.Н.Нәсәнов. Molekulların sirləri. Azərbaycan Dövlət Nəşriyyatı. В., 1978.
6. Р.Заградник, Р.Полак. Основы квантовой химии. Изд. «Мир», М., 1979.
7. Дж.Маррел, С.Кеттл, Дж.Тедер. Химическая связь. Изд. «Мир», М., 1980.
8. Р.Дикерсон., Г.Грей., Дж.Хейт. Основные законы химии, Т. 1, 2, Изд. «Мир», М., 1982.
9. Z.Ş.Qarayev. Qeyri-üzvi kimya. «Maarif» nəşriyyatı. В., 1983.
10. С.М.Құлұзақә. Atom spektroskopiyası. «Maarif» nəşriyyatı, В., 1985.
11. Ə.В.Əliyev, Y.Н.Нәсәнов, S.İ. Sadıqzadə. Ümumi və qeyri-üzvi kimya. «Maarif» nəşriyyatı, В., 1987.
12. Ş.Ə.Musayev, S.İ.Sadıqzadə, S.Ə.Novruzov. Ümumi kimya. I hissə. «Maarif» nəşriyyatı, В., 1989.
13. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. Химия координационных соединений. Изд. «Высшая школа». М., 1990.
14. Н.С. Ахметов. Неорганическая химия. Издание 3-е, Изд. «Просвещение». М., 1992.
15. А.Б.Бабков, Б.А.Попков. Общая и неорганическая химия. Изд., МГУ. М., 1998.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz3

**GİRİŞ. Qeyri-üzvi kimyanın nəzəri problemlərinin
təkamülü**..... 4

**I FƏSİL. Atom və molekulların quruluşuna dair müasir
təsvürlərin əsasları**.....11

1.1. Şüalanmanın kvant nəzəriyyəsi.....11

1.2. Şüalanmanın korpuskul-dalğa dualizmi.....12

1.3. Atom spektrləri.....14

✓1.4. Atom modelləri.....15

✓1.4.1. Rezerford modeli.....16

1.4.2. Mozli qanunu.....18

✓1.4.3. Bor modeli.....19

1.4.4. Zommerfeld modeli.....28

1.5. Elektronun hissəcik və dalğa xassəsi.....29

1.6. Qeyri-müəyyənlik prinsipi.....31

1.7. Şredinger tənliyi.....35

1.7.1. Dalğa funksiyası.....40

**II FƏSİL. Atomun kvant-mexaniki modeli və kimyəvi
elementlərin dövrü sistemi**.....43

2.1. Hidrogen atomu.....44

2.2. Kvant ədədləri.....57

2.2.1. Baş kvant ədədi (n).....58

2.2.2. Orbital kvant ədədi (l).....60

2.2.3. Maqnit kvant ədədi (m_l).....62

2.2.4. Spin kvant ədədi (m_s).....66

2.3. Çoxelektronlu atomların quruluşu.....72

2.3.1. Həyəcanlanma üsulu.....74

2.3.2. Ekranlaşma üsulu.....79

2.3.3. Xartri-Fok üsulu.....82

2.3.4. Elektronların korrelyasiyası.....84

2.4. Çoxelektronlu atomlarda elektronların
paylanması əsas prinsipləri.....85

2.4.1. Pauli prinsipi.....87

2.4.2. Hund qaydası.....91

✓2.4.3. Kleçkovski qaydası.....93

2.5. Atomların elektron formulları.....96

2.6. Atom termləri.....	100
2.7. Dövri qanun və kimyəvi elementlərin dövri sistemi.....	110
2.7.1. Kimyəvi elementlərin dövri sisteminin müasir formaları.....	112
2.8. Dövri qanun və atomların elektron quruluşu.....	113
√2.9. Kimyəvi elementlərin xassələrinin dövriliyi.....	127
2.9.1. Atom və ionların radiusu.....	127
√2.9.2. İonlaşma enerjisi.....	135
2.9.3. Elektronə hərislik.....	141
√2.9.4. Elektromənilik.....	143
2.9.5. İkinci dövrilik.....	148
2.9.6. Oksidləşmə dərəcəsi.....	151
III FƏSİL. Nüvə kimyası	158
19 √3.1. Təbii radioaktivlik.....	158
3.1.1. Radioaktiv çevrilmə.....	160
3.1.2. Radioaktiv sıralar.....	163
28 √3.2. İzotoplar.....	165
3.2.1. Nişanlanmış atomlar.....	170
3.3. Elementar hissəciklər.....	173
3.4. Nüvənin tərkibi və xassələri.....	179
3.5. Nüvənin quruluşu.....	182
2a 3.6. Nüvə reaksiyaları.....	184
29 √3.6.1. Süni radioaktivlik.....	186
54 3.6.2. Elementlərin süni sintezi.....	187
3.6.3. Nüvələrin bölünməsi.....	189
3.6.4. İstilik-nüvə reaksiyaları.....	191
3.7. Kimyəvi elementlərin mənşəyi.....	193
3.8. Kimyəvi elementlərin Yer qabığında və kosmosda yayılması.....	196
IV FƏSİL. Kimyəvi rabitə	201
4.1. Kimyəvi rabitə haqqında klassik nəzəriyyələr.....	201
4.2. Kimyəvi rabitə haqqında müasir nəzəriyyələr.....	206
4.3. Valent rabitələri nəzəriyyəsi.....	209
4.4. Kimyəvi rabitənin enerjisi.....	219
4.5. Kimyəvi rabitənin uzunluğu.....	222
4.6. Kovalent rabitənin istiqamətlənməsi.....	223
4.7. Atom orbitallarının hibridləşməsi.....	231
4.8. Qeyri-üzvi birləşmələrin stereokimyası.....	245
4.9. π -rabitələrin delokallaşması.....	249

4.10. Molekul orbitalları nəzəriyyəsi.....	254
4.10.1. İkinci dövrün elementlərinin ikiatomlu eyninüvəli molekulları.....	267
4.10.2. İkiatomlu müxtəlifnüvəli molekullar.....	277
4.10.3. Çoxatomlu molekullar.....	281
4.10.4. Molekul orbitalları nəzəriyyəsinin əhəmiyyəti.....	288
4.11. İon rabitəsi.....	295
4.12. Polyar rabitə.....	304
4.12.1. Polyarlaşma.....	315
4.13. Koordinasiya rabitəsi haqqında nəzəriyyələr.....	321
4.13.1. Koordinasiya nəzəriyyəsi.....	321
4.13.2. Elektrostatik nəzəriyyə.....	323
4.13.3. Sicvik nəzəriyyəsi.....	325
4.13.4. Kristal sahəsi nəzəriyyəsi.....	329
4.13.5. Valent rabitələri nəzəriyyəsinin kompleks birləşmələrə tətbiqi.....	346
4.13.6. Molekul orbitalları nəzəriyyəsinin kompleks birləşmələrə tətbiqi.....	354
4.14. Metal rabitəsi.....	365
4.14.1. Yarımkeçiricilər və dielektriklər.....	373
4.15. Hidrogen rabitəsi.....	376

ƏDƏBİYYAT..... 383

Yığılmğa verilmiş 04.06.2003.
Çapa imzalanmış: 29.10.2003.
Fiziki çap vərəqi 21,5.Şerti çap vərəqi 24,25.
Qarnituru tayms. Sifariş № 659.
Kağız formatı 60x90 1/16.
Tiraj 500. Qiyməti razılaşma əsasında.

Kitab. "Nurlan" nəşriyyat-poliqrafiya
müəssisəsində səhifələnmiş və
çap olunmuşdur.
Direktor: N.B.Məmmədli
Tel : 8-50-311-41-89; 97-16-32.