

π – ELEKTRONLU YAXINLAŞMADA PİRİDİN MOLEKULUNUN ELEKTRON SPEKTRİNİN HESABLANMASI

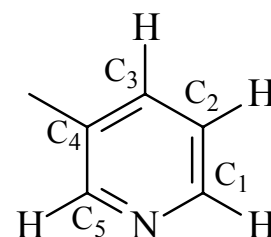
T. H. Əliyeva, M. Z. İmamquliyeva*

Fizika Problemləri İnstitutu, Bakı Dövlət Universiteti

**H.Əliyev adına Azərbaycan Ali Hərbi Məktəbi*

İşdə piridin (C_5NH_5) molekulunun π -elektronlu yaxınlaşmada spektri, yəni π -elektron enerji səviyyələri, səviyyələr arasında nəzəri mümkün olan hər bir keçid üçün tezlik (ν), dalğa uzunluğu (λ), dalğa ədədi ($\bar{\nu}$) tapılmış və atomların effektiv yüklərinin qiymətləri hesablanmışdır.

Molekulların müxtəlif parametrlərini MO LCAO metodu ilə hesablayarkən molekulyar matris elementlərinin hesablanması ilə əlaqədar müəyyən çətinliklər yaranır. Bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün müxtəlif yarımempirik metodlardan istifadə olunur. Hückel metodu MO molekulunun sadə yarımempirik variantlarından biridir. Bu metod müstəvi quruluşda doymamış karbohidrogen molekulalarına tətbiq olunur. Belə molekularda π -elektronlar σ -elektronlara nisbətən daha mütəhərrik olurlar. Hesab olunur ki, hər bir π elektron



molekulun digər elektronlarının və nüvələrinin yaratdığı orta effektiv sahədə başqa elektronlardan asılı olmadan hərəkət edir. Molekulyar orbitallar da π -elektronların atom orbitallarının xətti kombinasiyaları şəklində axtarılır:

$$\varphi_i = \sum_{q=1}^m C_{qi} \chi_q \quad (1)$$

Belə yaxınlaşma çox vaxt π -elektronlu yaxınlaşma da adlanır. (1)-də χ_q karbon və azot atomlarının (Hückel metodunda hidrogen atomları nəzərə alınmır) $2p_z$ -atom orbitallarıdır. C_{qi} -naməlum əmsallardır. C_{qi} -əmsallarını hesablamaq üçün tərtib olunmuş tənliklər sistemindəki molekulyar matris elementləri Hückel yaxınlaşmaları əsasında qiymətləndirilir.

İşdə π -elektronlu yaxınlaşmada C_5NH_5 molekulunun molekulyar orbitalları (C_{qi} -əmsallarının qiymətləri) tapılmış və ε_i orbital enerjilərinin qiymətləri Coul enerji vahidi ilə hesablanmışdır (ε_i -nin hər bir qiyməti 10^{-18} -ə vurulmalıdır):

$$\varepsilon_1 = -0,374749, \quad \varepsilon_2 = -0,3471666$$

$$\varepsilon_3 = -0,338055, \quad \varepsilon_4 = -0,289127$$

$$\varepsilon_5 = -0,1800649, \quad \varepsilon_6 = -0,255068$$

Hesablanmış qiymətlərdən və məlum $\nu_{nk} = \frac{\Delta\varepsilon_{nk}}{h}$, $\lambda_{nk} = \frac{c}{\nu_{nk}}$, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{nk}}$ münasibət-

lərindən istifadə etməklə piridin molekulunun π -elektron enerji səviyyələri arasında bütün nəzəri keçidlər üçün tezliklər (ν), dalğa uzunluğu (λ) və dalğa ədədi hesablanmış və nəticələr cədvəldə verilmişdir.

C_{qi} -əmsallarının qiymətlərindən istifadə etməklə həm də piridin molekulunda karbon və azot atomlarının effektiv yüklərinin qiymətləri

$$q_A = n_A^0 - \sum_i n_i \sum_{q \in A} |C_{qi}|^2 \quad (2)$$

düsturu əsasında hesablanmışdır. Burada n_A^0 - π -elektronunu verdikdən sonra atomun malik olduğu yük (bütün karbon və azot atomları üçün $n_A^0 = 1$), n_i - ci MO-ni

elektronların sayıdır. i -üzrə cəmləmə elektronlar olan MO-lar üzrə aparılır. Hesablamaların nəticələri aşağıdakı kimi olmuşdur:

$$q_N = 0.369667, \quad q_{C_1} = 0.145230$$

$$q_{C_2} = -0.008220, \quad q_{C_3} = 0.095646$$

$$q_{C_4} = -0.008220, \quad q_{C_5} = 0.145230$$

π -elektron keçidləri, $n \rightarrow k$	$\Delta\varepsilon_{nk},$ $10^{-18} C$	Tezlik $\nu, 10^{14} Hz$	Dalğa uzunluğu $\lambda, \text{Å}$	Dalğa ədədi $\bar{\nu}, cm^{-1}$
2 → 1	0.12009	1.812350	16541.64	6045.35
3 → 1	0.15976	2.411034	12434.19	8042.34
4 → 1	0.37278	5.625848	5328.84	18765.81
5 → 1	0.40965	6.182880	4848.75	20623.87
6 → 1	0.52107	7.863783	3812.37	26230.40
3 → 2	0.03967	5.986840	5007.52	19969.96
4 → 2	0.25269	3.813498	7861.35	12720.46
5 → 2	0.2896	4.370529	6859.41	14578.51
6 → 2	0.40058	6.051432	4954.07	20185.42
4 → 3	0.21302	3.214814	9325.34	10723.47
5 → 3	0.24993	3.771845	7948.16	12581.53
6 → 3	0.36131	5.452748	5498.01	18185.78
5 → 4	0.03691	5.570311	5381.97	18580.56
6 → 4	0.14829	2.237934	13395.95	7464.94
6 → 5	0.11138	1.680903	17835.20	5606.89

ƏDƏBİYYAT

- [1] Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, Теория валентности, М., Мир, 520с, 1968.
 [2] У. Флайгер, Строение и динамика молекул, т. 1,2, М., Мир, 872 с, 1982.
 [3] К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, М., Мир. 379 с, 1967.