

## Mühazirə 10. MOLEKULLAR ÜÇÜN ŞREDİNGER TƏNLİYİ. ADİABATİK YAXINLAŞMA

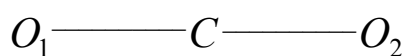
Molekullar atom nüvələri və elektronlardan ibarət dayanıqlı sistemdir. Bu sistemin dayanıqlılığı molekul daxilində təsir edən valent qüvvələri vasitəsi ilə təmin olunur. Valent qüvvələrinin təbiəti kvant mexanikasında öyrənilir. Molekulları öyrənərkən aşağıdakı 4 növ hərəkət nəzərdən keçirilir:

**1. Molekulun bütövlükdə irəliləmə hərəkəti.** Bu hərəkət molekulun daxili xassələrinə təsir etmir. Koordinat başlanğıcını molekulun kütlə mərkəzində götürməklə bu hərəkəti aradan qaldırmaq olar. Belə koordinat sisteminə molekulyar koordinat sistemi deyilir.

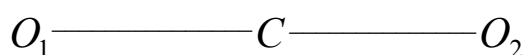
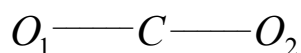
**2. Fırlanma hərəkəti.** Molekulun özü və ya onun ayrı-ayrı hissələri molekuldan keçən müəyyən oxlar ətrafında fırlana bilər.

**3. Rəqsi hərəkət.** Molekulda atom nüvələri müəyyən tarazlıq nöqtələri ətrafında kiçik rəqslər edə bilər. Belə rəqslər zamanı kimyəvi rabitələrin uzunluqları və valent bucaqlarının qiymətləri periodik olaraq dəyişə bilər. Ona görə də molekularda rəqslər iki yerə bölünür: 1. Deformasiya rəqsləri, 2. Valent rəqsləri.

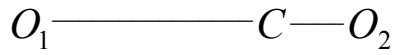
Deformasiya rəqsləri zamanı rabitələrin uzunluğu dəyişir. Bu rəqsləri sinxron və asinxron olmaqla iki yerə bölürlər.  $CO_2$  molekulu təmsalında bu rəqslərin necə baş verdiyinə baxaq:



Əgər hər iki  $O$  atomu eyni zamanda və eyni qədər  $C$ -a yaxınlaşarsa və ya uzaqlaşarsa, rəqslər sinxron rəqslər olacaq.



Aydındır ki, sinxron rəqslər zamanı molekulun kütlə mərkəzi yerini dəyişmir. Əgər oksigen atomlarından biri  $C$ -a yaxınlaşarsa, digəri isə uzaqlaşarsa, rəqslər asinxron adlanacaq:



Belə rəqslər zamanı molekulun kütlə mərkəzi yerini dəyişir.

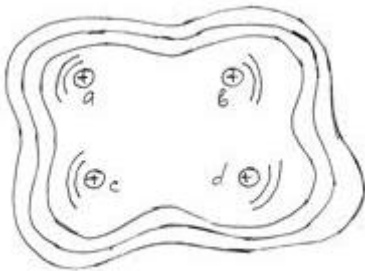
Valent rəqsləri zamanı isə valent bucağının qiyməti dəyişir. Məs: su molekulunda valent bucağı  $104,5^\circ$ -dir, zaman keçdikcə bucağın qiyməti dəyişir.

#### 4. Molekullarda elektronların hərəkəti. Bu hərəkət iki qrupa bölünür:

1. Molekuldakı atomların daxili təbəqələrindəki elektronların hərəkəti – bu elektronlar həmişə mənsub olduqları atom nüvələri ətrafında qalırlar, onlar kimyəvi cəhətdən qeyri-fəaldırlar, rabitələrin yaranmasında demək olar ki, iştirak etmirlər.

2. Atomların xarici təbəqələrindəki elektronların hərəkəti – bu elektronlar molekuldakı bütün atom nüvələri ətrafında hərəkət edərək valent qüvvələrin yaranmasına səbəb olurlar. Molekulların əksər fiziki-kimyəvi xassələri də bu elektronların hərəkəti ilə əlaqədar yaranır.

Yuxarıda deyilənlərdən istifadə edərək molekulların elektron xəritəsi deyilən xəritəsini qurmaq olar:



#### Şəkil

Molekullarda baş verən müxtəlif hərəkət növlərini nəzərə almaqla molekullar üçün Hamilton operatorunu yazmaq:

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

Burada I hədd nüvələrin kinetik enerji operatoru, II hədd elektronların kinetik enerji operatoru, III hədd elektronlarla nüvələr arasında Kulon cazibə enerjisi. IV elektronlar arasında itələmə enerjisi, V hədd nüvələr arasında Kulon dəfətmə enerjisidir.

$m$  - elektronların,  $M_a$  - isə  $a$ -cı nüvənin kütləsidir.

(1) ifadəsində  $N$ -elektronların,  $n$ -molekuldakı nüvələrin sayıdır.  $\mu$  və  $\nu$  üzrə cəmlər elektronlar üzrə,  $a$  və  $b$  üzrə cəmlər isə nüvələr üzrə aparılır.  $r_{a\mu}$  -  $\mu$ -cü elektrondan  $a$ -cı nüvəyə qədər məsafə,  $r_{\mu\nu}$ ,  $\mu$  və  $\nu$  saylı elektronlar arasında məsafə,  $R_{ab}$  isə nüvələr arasındakı məsafədir.  $z_a z_b$ -nüvələrin sıra nömrəsidir.

(1) istifadə etməklə molekullar üçün Şredinger tənliyini aşağıdakı kimi yazarıq:

$$\left[ -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{\mu=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{a < b} \frac{z_a z_b e^2}{R_{ab}} \right] \times \quad (2)$$

$$\times \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = E \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n)$$

(2) tənliyində  $\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  ilə elektronların,  $\vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$  ilə nüvələrin radius vektorları işarə edilmişdir. (2) tənliyinə həm nüvələrin, həm də elektronların koordinatları daxil olur.  $CH_4$  misalında bu tənliyə  $5_{nüvə} \cdot 3 + 10_{elekt} \cdot 3 = 45$  sayda dəyişən daxil olur. Aydındır ki, bu qədər dəyişənləri olan ikitərtibli diferensial tənlik hər hansı riyazi üsulla dəqiq həll oluna bilməz. (2)-ni təqribi metodlardan istifadə etməklə həll edirlər. İlk təqribi metod 1927-ci ildə Born və Oppenheimer tərəfindən təklif edilmişdir. Məlumdur ki, atom nüvələrinin kütlələri elektronların kütlələrindən dəfələrlə böyükdür. Ona görə də ilkin yaxınlaşmada fərz etmək olar ki, nüvələr sükunətdədir, elektronlar isə sükuntdə olan nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahədə hərəkət edirlər. Bu yaxınlaşmaya adiabatik yaxınlaşma və ya Born-Oppenheimer yaxınlaşması deyilir. Adiabatik yaxınlaşmada hesab olunur ki, molekullarda elektron, rəqs, fırlanma hərəkətləri bir-birindən asılı olmadan baş verirlər. Ona görə də molekulun tam dalğa funksiyasını qeyd olunun hərəkətlərə uyğun dalğa

funksiyalarının hasili şəklində, enerjisini isə həmin hərəkətlərə uyğun enerjilərin cəmi şəklində axtara bilərik:

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_{r\acute{a}qs} \cdot \Psi_{fir} \quad (3)$$

$$E = E_{el} + E_{r\acute{a}qs} + E_{fir} \quad (4)$$

Sonrakı yaxınlaşmalarda qeyd olunan hərəkətlərin qarşılıqlı təsirinə uyğun enerjilər də nəzərə alınır. Born və Oppenheymer nəzəri olaraq göstərmişlər ki, molekularda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinin enerjilərinin nisbəti aşağıdakı kimidir:

$$E_{el} : E_{r\acute{a}qs} : E_{fir} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (5)$$

$m$  - elektronların,  $M$  - nüvələrin kütlələri tərtibində ədədlərdir.

Təcrübələrlə müəyyən edilib ki, molekulların elektron enerjisi bir neçə elektron volt tərtibində olur. Rəqs enerjisi  $10^{-1} \div 10^{-2}$  eV tərtibində, fırlanma enerjisi isə  $10^{-3} \div 10^{-5}$  eV tərtibində olur. Beləliklə,

$$E_{el} \gg E_{r\acute{a}qs} \gg E_{fir} \quad (6)$$

yaza bilərik.

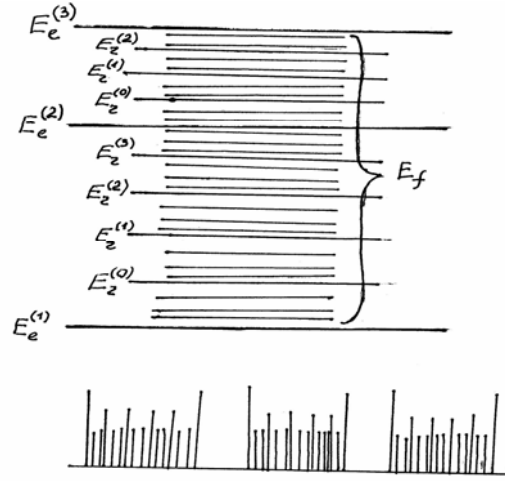
(6) münasibəti enerji səviyyələri arasındakı fərq üçün də yazıla bilər. Yəni,

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{r\acute{a}qs} \gg \Delta E_{fir} \quad (7)$$

(7)-dən aydın olur ki, elektron, rəqs və fırlanma səviyyələri arasında keçidlərin tezliyi üçün də aşağıdakı münasibət yazıla bilər:

$$V_{el} \gg V_{r\acute{a}qs} \gg V_{fir} \quad (8)$$

Yuxarıda deyilənlərə əsasən molekulların enerji səviyyələri diaqramının qura bilərik:



**Şəkil**

Göründüyü kimi 2 elektron enerji səviyyəsi arasında bir neçə rəqs enerji səviyyələri yerləşir. 2 rəqs enerji səviyyəsi arasında isə bir neçə fırlanma enerji səviyyələri yerləşir. Deməli, 2 elektron enerji səviyyəsi arasındakı keçid bir neçə rəqs səviyyələri arasında keçidlə, 2 rəqs səviyyəsi arasındakı keçid bir neçə fırlanma keçidləri ilə müşahidə olunacaqdır. Ona görə molekulların spektri atomların spektrindən mürəkkəb olur. Atomların spektri xəttidir. Molekullarda isə spektr zolaqlı olur. Ayrı-ayrı zolaqların eni, zolaqlar arasında məsafə, zolaqlardakı xəttlərin intensivliyi və s. molekulların fərdi xüsusiyyətlərindən asılı olur. Beləliklə, adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə nüvələrin kinetik enerji operatorunu 0-a bərabər götürmək lazımdır:

$$\hat{T}_a = -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2Ma} \nabla_a^2 = 0$$

Bu yaxınlaşmada nüvələr arasındakı məsafə sabit qaldığından nüvələrin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən hədd sabit qalır:

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

Onu hesablamaların sonunda nəzərə alırlar. Beləliklə adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə molekullar üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı şəkllə düşür:

$$\left[ - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{\mu=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \right] \times$$

$$\times \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n)$$
(9)

(9) tənliyi molekullarda elektronların hərəkəti üçün Şredinger tənliyidir. Bu tənlik (2)-ə nisbətən xeyli sadədir. Lakin onu da dəqiq həll etmək olmur və təqribi metodlardan istifadə edilir.