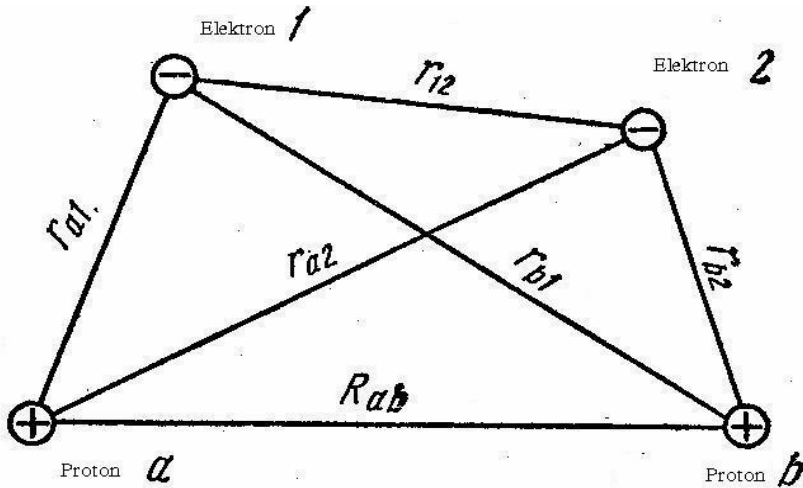


Mühazirə 12. KOVALENT RABİTƏNİN KVANT NƏZƏRİYYƏSİ.

H_2 MOLEKULU

Məlumdur ki, kimyəvi rabitələr ikimərkəzli, ikielektronlu olurlar, yəni, rabitənin yaranmasında iştirak edən iki atomdan hər biri bu rabitəyə bir elektron təqdim edir. Əgər rabitə elektromənilikləri kəskin fərqlənən atomlar arasında yaranarsa (məs: metallar və qeyri metallar), onda rabitənin elektron buludu elektroməniliyi çox olan atoma doğru sürüşür. Həmin atom «-» iona çevrilir, digəri isə «+» iona çevrilir. Əks işarəli bu 2 ion arasında Kulon cazibə qüvvəsi rabitənin yaranmasını təmin edir. Belə rabitəyə **ion rabitəsi** deyilir. Bəzən kimyəvi rabitə elektromənilikləri bir-birinə çox yaxın olan və ya eyni olan atomlar arasında yaranır. Bu zaman rabitənin elektron buludu atomlardan hər hansı birinə tərəf sürüşür. Elektron buludu rabitənin ortalarında lokallaşmış olur. Belə rabitəyə **kovalent rabitə** deyilir. Kovalent rabitənin yaranmasında Kulon qüvvələri əsas rol oynaya bilməz. Kovalent rabitənin yaranma səbəbləri yalnız kvant mexanikası yarandıqdan sonra izah oluna bilib. 1927-ci ildə Qaytler və London H_2 molekulu üçün Şredinger tənliyini həll etmişlər və göstərmişlər ki, H atomları arasında rabitənin yaranmasında əsas rolu elektronların dalğa təbiətli olması oynayır. H_2 molekulu iki nüvədən və iki elektrondan ibarət dayanıqlı sistemdir. Hesablamalar adiabatik yaxınlaşma çərçivəsində aparılmışdır. Yəni, nüvələr sükunətdə götürülmüş və elektronların sükunətdə olan nüvələr ətrafında hərəkəti öyrənilmişdir.



Şəkil H_2 molekulunda hissəciklər arasındakı məsafələr

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}} \quad (1)$$

Molekul üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi olur:

$$\hat{H}\psi(1,2) = E\psi(1,2) \quad (2)$$

Burada bir və iki ilə uyğun olaraq I və II elektronun koordinatları çoxluğu işarə edilmişdir. Hesablamalar zamanı Qaytler və London qəbul etmişlər ki, H atomları arasında qarşılıqlı təsir çox zəifdir. Ona görə də molekulun dalğa funksiyasını H atomlarının atom orbitallarının hasili kimi axtarmaq olar.

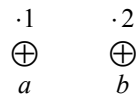
Hesablamalar zamanı H atomlarının $1s$ atom orbitallarından istifadə edilir:

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-ra}; \quad \chi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} r^{-rb}$$

(3)

Elektronların nüvələr ətrafında yerləşməsinin aşağıdakı 4 limit halı ola bilər.

1. I elektron a nüvəsinin, II isə b nüvəsinin ətrafındadır:



Onda, $\psi_1 = \chi_a(1) \cdot \chi_b(2)$

2. $\begin{array}{cc} \cdot 2 & \cdot 1 \\ \oplus & \oplus \\ a & b \end{array} \quad \psi_2 = \chi_a(2) \cdot \chi_b(1)$

3. $\begin{array}{cc} 1 \cdot 2 \\ \oplus & \oplus \\ a & b \end{array} \quad \psi_3 = \chi_a(1) \cdot \chi_a(2)$

4. $\begin{array}{cc} & 1 \cdot 2 \\ \oplus & \oplus \\ a & b \end{array} \quad \psi_4 = \chi_b(1) \cdot \chi_b(2)$

Molekulun tam dalğa funksiyası ayrı-ayrı limit quruluşlarının dalğa funksiyasının xətti kombinasiyası kimi axtarılır. Yəni,

$$\psi(1,2) = \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 \quad (4)$$

$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ məlum funksiyalardır. c_i -lər naməlum əmsallardır və onlar molekulun dalğa funksiyasında ayrı-ayrı limit quruluşlarının paylarını müəyyən edirlər.

Aydındır ki, hər iki elektronun eyni zamanda bir nüvə ətrafında olma ehtimalı çox kiçikdir. Ona görə də (4)-də c_3 və $c_4 \approx 0$ olur. Bu səbəbdən molekulun dalğa funksiyası iki limit quruluşunun xətti kombinasiyası kimi axtarıla bilər:

$$\psi(1,2) = \sum_{i=1}^2 c_i \psi_i = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (5)$$

(5)-dən istifadə edib (2) Şredinger tənliyini c_1 və c_2 əmsalları köməyi ilə ifadə etsək və enerjinin minimumlaşdırsaq, c_1 və c_2 əmsalları üçün xətti bircins tənliklər sistemi alınır. Bu tənliklər həll olunsay c_1 və c_2 əmsallarının qiymətləri, eləcə də H_2 molekulunun orbital enerjiləri tapılmış olur. c_1 və c_2 -nin hesablanmış qiymətləri əsasında H_2 molekulunun molekulyar orbitalları üçün aşağıdakı ifadələr alınır:

$$\psi_I = \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1 + s^2)}} [\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1)], \quad (6)$$

$$E_1 = 2E_H + \frac{K + A}{1 + s^2}$$

$$\psi_{II} = \psi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - s^2)}} [\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_a(2)\chi_b(1)], \quad (7)$$

$$E_2 = 2E_H + \frac{K - A}{1 - s^2}$$

$$S = \int \chi_a \chi_b dV \quad (8)$$

Burada E_H - izolə edilmiş H atomunun enerjisidir.

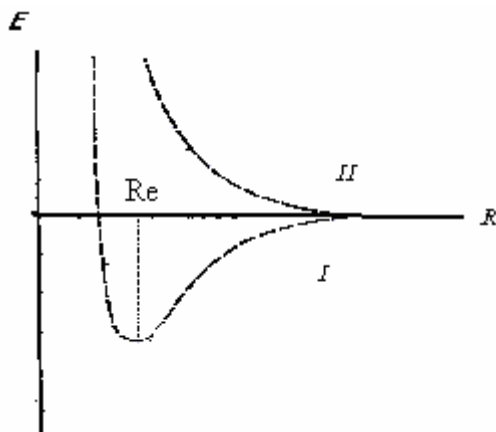
S - χ_a və χ_b atom orbitalları arasında örtmə inteqralıdır.

K - nin ifadəsinə molekulda mümkün olan bütün növ Kulon qarşılıqlı təsir enerjiləri daxildir (buraya elektronlarla nüvələr arasında Kulon cazibə, elektronlarla elektronlar və nüvələrlə-nüvələr arasında Kulon itələmə enerjiləri daxildir).

A - ilə mübadilə qarşılıqlı təsir enerjiləri işarə edilmişdir (buraya mübadilə yük sıxlıqlarının bir-biri ilə və mübadilə yük sıxlığının nüvələrlə qarşılıqlı təsirləri daxildir).

Göründüyü kimi ψ_1 dalğa funksiyasında elektronların yerini dəyişsək o

işarəsini dəyişməyəcək. Ona görə də ψ_1 -ə **simmetrik dalğa funksiyası** deyilir. ψ_2 - isə elektronların yeri dəyişərkən işarəsini dəyişir, yəni ψ_2 **antisimmetrik dalğa funksiyasıdır**. Molekulun E_1 və E_2 enerjilərinin ifadələrinə daxil olan K, A və S elementləri nüvələrarası məsafədən asılı olaraq dəyişirlər. Ona görə də E_1 və E_2 -nin nüvələrarası məsafədən asılılıq qrafikalərini qurmaq olar. Bu qrafiklər aşağıdakı kimidir:



R_e - nüvələrarası tarazlıq məsafəsidir.

Göründüyü kimi, E_1 enerjili hal, müəyyən minimuma malikdir. E_2 -də isə belə minimum yoxdur. Deməli, molekulun ψ_1 dalğa funksiyası ilə təsvir olunan E_1 enerjili halı onun dayanıqlı halıdır. ψ_2 dalğa funksiyası ilə təsvir olunan E_2 enerjili halı isə dayanıqsız halıdır. Molekulun hansı halda dayanıqlı olduğunu müəyyən etmək üçün həm də elektron buludu sıxlığının paylanması şəklindən istifadə etmək olar.

Nüvələrarası məsafənin ortasından ona perpendikulyar çəkilmiş müstəvi üzərində $r_a = r_b$ olur. Ona görə bu müstəvi üzərində $\chi_a = \chi_b$ olur. Qeyd olunan müstəvi üzərində elektron buludu sıxlığını həm ψ_1 , həm də ψ_2 dalğa funksiyası ilə hesablayaq. Bu nöqtədə

$$\rho_1 = |\psi_I|^2 \neq 0$$

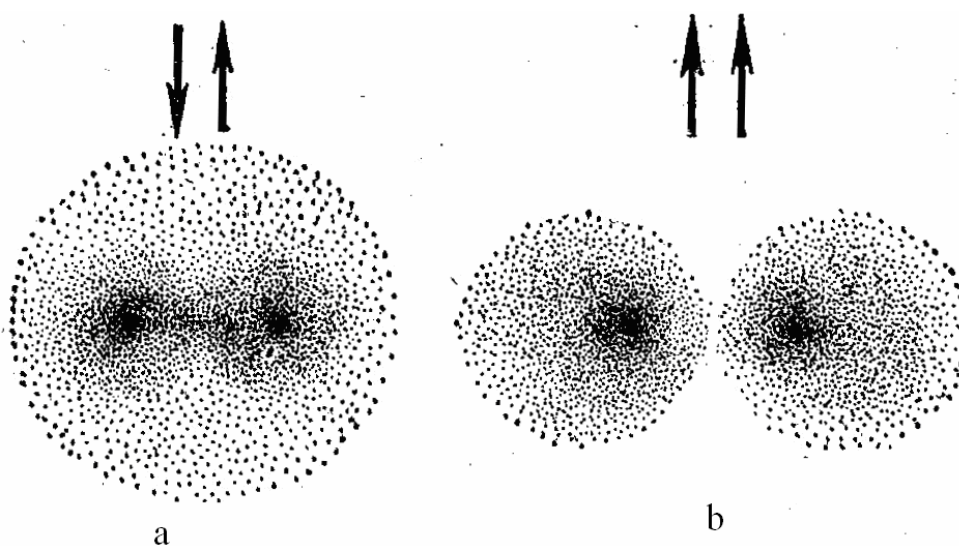
$$\rho_2 = |\psi_{II}|^2 = 0$$

olur.

Beləliklə, məlum olur ki, ψ_1 dalğa funksiyası ilə hesablanan elektron buludu sıxlığı nüvələrarası oblastda 0-dan fərqli olur. Bu buludun sıxlığının maksimumları nüvələrarası oblasta düşür. Nəticədə «-» yüklü elektron buludu protonları özünə doğru cəzb edərək dayanıqlı kovalent rabitə yaradır.

ψ_2 dalğa funksiyası ilə hesablanan elektron buludu sıxlığı isə nüvələrarası oblastda 0-a qədər azalır. Buludun sıxlığının maksimumları nüvələrarası oblastdan kənara düşür. Nəticədə protonlar əks tərəflərə dartılır, molekul dissosasiya edir (dayanıqsız hal).

Bu deyilənləri qrafiki olaraq təsvir etmək olar:



ψ_1 dalğa funksiyası ilə təsvir olunan halda molekulda kiçik rəqslər də baş verir. Nüvələrarası oblastdakı elektron buludu protonları özünə doğru cəzb edir. Protonlar bir-birinə yaxınlaşdıqca onlar arasındakı Kulon itələmə qüvvəsi artır, elə bir an yaranır ki, Kulon itələmə qüvvəsi cazibə qüvvələrinə üstün gəlir. Onda protonlar əks tərəflərə hərəkət edir, məsafə artır, itələmə qüvvələri azalır, müəyyən an cazibə qüvvələri itələmə qüvvələrinə üstün gəlir və proses təkrarlanır. Nəticədə nüvələrin müəyyən tarazlıq nöqtəsi ətrafında kiçik rəqsləri baş verir.

İndi də rabitənin yaranmasında spinlərin rolunu aydınlaşdıraq. Spinlərin yerləşməsinə əsasən aşağıdakı iki hal mümkündür:

1. Rabitəni yaradan elektronların spinləri antiparaleldir. Bu halın tam spini 0-a bərabərdir. Onda spinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyası da 0-a bərabər olacaq.

$M_s = 0$, $2s + 1$ kəmiyyətinə halın multipletliyi deyilir. Aydındır ki, bu halda $2s + 1 = 1$ olur. Belə hala **sinqlet hal** deyilir.

Kvant mexanikasında müəyyən edilmişdir ki, sinqlet halın spin dalğa funksiyası elektronların spin koordinatlarının yerdəyişməsinə nəzərən antisimmetrikdir. Bu şərti ödəyən spin dalğa funksiyası aşağıdakı kimi axtarılır:

$$\Phi_{\text{sin}q}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[U_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)U_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) - U_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)U_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) \right] \quad (9)$$

2. Elektronların spinləri paraleldir: $S = 1$, $M_s = -1, 0, 1$ $2s + 1 = 3$. Belə hala **triplet hal** deyilir. Müəyyən edilmişdir ki, triplet halın spin dalğa funksiyası elektronların spin koordinatlarına nəzərən simmetrikdir və aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\Phi_{\text{trip}} = \begin{cases} U_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)U_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) & M_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[U_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)U_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) + U_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)U_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) \right] & M_s = 0 \\ U_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)U_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) & M_s = -1 \end{cases} \quad (10)$$

Məlumdur ki, elektronlar sisteminin tam dalğa funksiyası antisimmetriklilik şərtini ödəməlidir. Elektronların həm fəza, həm də spin koordinatlardan asılı olan və antisimmetriklilik şərtini ödəyən dalğa funksiyası aşağıdakı kimi təşkil edilir. Fəza koordinatlarından asılı simmetrik dalğa funksiyası, spin koordinatlarından asılı antisimmetrik dalğa funksiyasına vurulmaqla sistemin tam dalğa funksiyası əldə edilir.

Beləliklə, H_2 molekulunun həm fəza, həm də spin koordinatlarından asılı dalğa funksiyalarını aşağıdakı kimi axtarılır:

$$\psi_1 = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \Phi_{\text{sin}q}(\sigma_1, \sigma_2) \quad (11)$$

$$\psi_2 = \psi_{AS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \Phi_{\text{trip}}(\sigma_1, \sigma_2)$$

(12)

Qeyd etdiyimiz kimi molekulun dayanıqlı halının dalğa funksiyası ψ_1 -dir. Bu halda kovalent rabitəni yaradan elektronların spinləri antiparalel olur. Nüvələrarası oblastda bu elektronlara məxsus elektron buludları bir-birini örtür, örtmə oblastında yaranan mübadilə qüvvələri elektronların spinləri antiparalel olduqda cazibə xarakterli olur. Bu da molekulun dayanıqlılığını təmin edir. Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, kovalent rabitənin yaranmasında əsas rolu mübadilə qüvvələri oynayır.