

## Mühazirə 2. HİDROGENƏBƏNZƏR ATOMLAR ÜÇÜN ŞREDİNGER TƏNLIYININ HƏLLİ

Zərrəciyin hərəkət etdiyi sahənin potensialı yalnız zərrəcikdən mərkəzə qədər (elektrondan nüvəyə qədər) məsafədən asılıdırsa, sahəyə mərkəzi sahə deyilir. Tərifdən aydındır ki, mərkəzi sahənin potensialı  $\theta, \varphi$  bucaqlarından asılı olmur, yalnız  $r$ -dən asılı olur. Belə sahədə hərəkət edən hissəcik üçün Şredinger tənliyini sferik koordinatlarda həll etmək daha asan olur:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \left[ \hat{T}_r + \frac{\hat{M}^2}{2mr^2} + U(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (1)$$

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right); \quad \hat{M}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta\varphi}^2$$

(1)-dən aydın olur ki, Şredinger tənliyinin həlli həm də  $\hat{M}^2$  operatorunun məxsusi funksiyası olmalıdır. Məlumdur ki,  $\hat{M}^2$  operatorunun məxsusi funksiyaları kompleks sferik funksiyalardır. Yəni,

$$\hat{M}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

Burada  $Y_{\ell m}$  kompleks sferik funksiyalardır. Beləliklə, Şredinger tənliyinin həllini  $Y_{\ell m}$  funksiyaları ilə hər hansı radial funksiyaların hasilində axtarmaq olar. Yəni,

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (3)$$

(3) tənliyini (1)-də yerinə qoyaq və (2)-ni nəzərə alaq. Onda,  $R(r)$  radial funksiyalar üçün aşağıdakı tənlik alınır:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} + U(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (4)$$

(4) tənliyi radial funksiyalar üçün Şredinger tənliyidir. Bu tənliyi həll etmək üçün mərkəzi sahənin  $U(r)$  potensialının aşkar ifadəsi məlum olmalıdır.  $U(r)$  yalnız  $H$  atomu və hidrogenəbənzər ionlar üçün dəqiq məlumdur.

Nüvədən və bir elektrondan ibarət sistemlərə hidrogenəbənzər sistemlər deyilir.

$H, He^+, Li^{2+}, Be^{+3}$  və s.

Burada  $z$  - nüvənin sıra nömrəsi,  $r$  - nüvədən elektrona qədər məsafə,  $e$  - elementar yüküdür.

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ k}\ell$$

Göründüyü kimi hidrogenəbənzər atomlarda elektron nüvənin yaratdığı mərkəzi sahədə hərəkət edir. Sahənin potensialı aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (5)$$

(5)-i nəzərə almaqla hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyasının radial hissəsi üçün Şredinger tənliyini aşağıdakı kimi yazarıq:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left( \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) R(r) = ER(r) \quad (6)$$

Tənlik ikincitərtibli diferensial tənlikdir. Müəyyən şərtlər daxilində onun həlli mümkündür. Məlum olub ki, enerjinin mənfi diskret qiymətləri üçün (6) Şredinger tənliyinin kəsilməz və birqiymətli həlləri aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$R_{n\ell}(r) = \sqrt{\left( \frac{2z}{na_o} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n\{(n+\ell)!\}^3}} \rho^\ell e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \quad (7)$$

$$\rho = \frac{2z}{na_o} r; \quad a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$$

$$L_n^\ell(x) = \frac{d^\ell}{dx^\ell} L_n(x) \quad (8)$$

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \quad (9)$$

Bu ifadələrdə  $a_o$  -  $H$  atomunda I Bor orbitinin radiusudur.  $L_n^\ell$  - normallaşmış Laqer polinomudur.

Məlumdur ki, kəsr ədədlərin və mənfi ədədlərin faktorialları təyin olunmayıb.

Ona görə də (7) ifadəsində  $n - \ell - 1 \geq 0$  şərtindən  $\ell$ -nin alacağı ən böyük qiymət  $\ell = n - 1$  olur. Aydındır ki,  $n$  ədədi  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$  tam qiymətlər alır.  $\ell$  isə  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$  qiyməti alır. (6) Şredinger tənliyinin həllindən həm də hidrogenəbənzər atomların enerjisi üçün ifadə tapılır:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (10)$$

Hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyası isə (7) düsturu ilə müəyyən olunan  $R_{n\ell}$  radial funksiyalarla  $Y_{\ell m}$  kompleks funksiyaların hasili şəklində axtarıla bilər:

$$\psi_{n\ell m}(r\theta\varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta\varphi) \quad (11)$$

(10)-dan görüldüyü kimi hidrogenəbənzər atomların enerjisi diskret qiymətlər alır.

Məs:

$$z = 1 \text{ olduqda} \quad E_1 = -\frac{me^2}{2\hbar^2} = -13,6eV$$

$$E_2 = -\frac{E_1}{4} = -3,4eV$$

$$E_3 = \frac{E_1}{9} = -1,51eV$$

$$E_4 = \frac{E_1}{16} = -0,8eV$$

$$1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ c}$$

Enerjinin qiymətlərindən istifadə etməklə  $H$  atomunun enerji səviyyələrini qurmaq olar.

Bor postulatlarından istifadə etməklə iki səviyyə arasındakı keçidin tezliyini hesablamaq olar.

$$h\nu_{nk} = E_n - E_k \quad (n > k)$$

$$\nu_{nk} = \frac{E_n - E_k}{h}$$

II, III və s. səviyyələrdən I səviyyəyə keçidlər Layman seriyasını verir. Yuxarı səviyyələrdən II enerji səviyyəsinə keçidlər Balmer seriyasını, III-ə keçidlər Paşen

seriyasını və s. verir.

İndi də iki qonşu enerji səviyyəsi arasındakı fərqi hesablayaq:

$$\begin{aligned}\Delta E_n &= E_{n+1} - E_n = -\frac{mz^2 e^2}{2\hbar^2 (n+1)^2} + \frac{mz^2 e^2}{2\hbar^2 n^2} = \\ &= -\frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{-2n+1}{(n+1)^2 n^2} = \frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{2n-1}{(n+1)^2 n^2} \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Delta E_n}{E_n} &= \frac{2n-1}{(n+1)^2} \rightarrow 0\end{aligned}$$

Göründüyü kimi  $n \rightarrow \infty$  olduqda enerji səviyyələri bir-birinə yaxınlaşır və sonda üst-üstə düşürlər. Başqa sözlə, enerjinin diskretliyi kəsilməzliklə əvəz olunur. Bu da kvant mexanikəsindən klassik fizikaya keçiddir.

(11)-dən məlum olur ki, hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyası 3 kvant ədədi ilə müəyyən olunur.  $n$  - baş,  $\ell$  - orbital,  $m$  - maqnit kvant ədədidir. Bu kvant ədədlərinin hər biri mərkəzi sahədə müəyyən saxlanma qanununun ödənməsi ilə əlaqədar yaranır. Baş kvant ədədi mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin enerjisinin saxlanması ilə əlaqədar yaranır.  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$  kimi tam qiymətlər alır. (10)-a əsasən  $n$  zərrəciyin enerjisini müəyyən edir. Baş kvant ədədi həm də atom orbitalına uyğun elektron buludunun ölçüsünü müəyyən edir. Belə ki,  $2s$  orbitalına uyğun sferanın radiusu  $1s$  orbitalına uyğun sferanın radiusundan böyükdür.

$\ell$  orbital kvant ədədi mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin impuls momentinin saxlanması ilə əlaqədar yaranır.  $n$ -nin verilmiş qiymətində  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$  kimi tam qiymətlər alır.  $\ell$  zərrəciyin impuls momentini müəyyən edir:

$$M = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

$m$  maqnit kvant ədədi mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin impuls momentinin üstün istiqamət üzrə (xarici maqnit sahəsi üzrə) proyeksiyasının saxlanması ilə əlaqədar yaranır.

$\ell$  verildikdə  $m = -\ell, \dots, 0, \dots, \ell$  qədər  $2\ell + 1$  sayda tam qiymətlər alır.  $m$   $M_z$  kəmiyyətini müəyyən edir.

$$M_z = \hbar m$$

(10) və (11)-dən göründüyü kimi, hidrogenəbənzər atomlarda elektronun enerjisi yalnız baş kvant ədədindən, dalğa funksiyası isə hər 3 kvant ədədindən asılıdır. Onda enerjinin  $n$  ilə verilən hər bir qiymətinə bir-birindən  $\ell$  və  $m$  kvant ədədləri ilə fərqlənən dalğa funksiyaları uyğun gəlir. Başqa sözlə, hidrogenəbənzər atomların enerji səviyyələri cırlaşmış olur. Cırlaşmanın tərtibini müəyyən edək:

$$f = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1 = \frac{1 + 2n - 1}{2} \cdot n = n^2$$

Beləliklə, əsas haldan başqa hidrogenəbənzər atomların bütün enerji səviyyələri  $n^2$  tərtibdən cırlaşmış olur.

Xüsusi hala baxaq:

$$n = 3, \quad E_3 = -\frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{9}$$

$$\ell = 0, 1, 2$$

$$\ell = 0 \quad m = 0 \quad \psi_{300}$$

$$\ell = 1 \quad m = -1, 0, 1 \quad \psi_{3,1,-1}, \psi_{3,1,0}, \psi_{3,1,1}$$

$$\ell = 2 \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \quad \psi_{3,2,-2}, \psi_{3,2,-1}, \psi_{3,2,0}, \psi_{3,2,1}, \psi_{3,2,2}$$

Hidrogenəbənzər atomların (11) düsturu ilə müəyyən olunan dalğa funksiyasına bəzən atom orbitalları da deyilir. (11)-də  $Y_{\ell m}$  funksiyaları kompleks funksiyalar olduğundan ona kompleks atom orbitalları deyilir. Lakin bəzi məsələlərin həlli zamanı həqiqi atom orbitallarından istifadə etmək lazım gəlir. Məs: atom orbitallarına uyğun elektron buludlarının formasını qurarkən həqiqi atom orbitallarından istifadə olunur. Bu orbitalları almaq üçün superpozisiya prinsipindən istifadə edilir. Kompleks  $Y_{\ell m}$  funksiyalarının elə xətti kombinasiyaları qurulur ki, alınmış yeni funksiyalar həqiqi olsunlar. Həqiqi sferik funksiyaları  $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$  kimi işarə edirlər və onlar aşağıdakı kimi təyin olunurlar:

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{(1 + \delta_{m0})\pi}} P_{\ell|m|} \cdot (\cos \theta) \begin{cases} \cos|m|\varphi, & m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi, & m < 0 \end{cases}$$

(12)

(12)-dən istifadə etməklə hidrogenəbənzər atomların həqiqi atom orbitalları üçün aşağıdakı ifadəni yazı bilərik:

$$\psi_{\ell m}(r\theta\varphi) = R_{n\ell}(r)S_{\ell m}(\theta\varphi) \quad (13)$$

Lejandr funksiyasının ifadəsindən istifadə etməklə həqiqi sferik funksiyaların bəziləri üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$S_{00}(\theta\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad S_{11}(\theta\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$$
$$S_{1-1}(\theta\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi; \quad S_{10}(\theta\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

(11) və (13) ilə müəyyən olunan atom orbitalları, eləcə də onun ayrı-ayrı hissələri aşağıdakı ortonormallıq şərtlərini ödəyirlər:

$$\int \psi_{n\ell m}^*(r\theta\varphi)\psi_{n'\ell'm'}(r\theta\varphi)dV = \delta_{nn'} \cdot \delta_{\ell\ell'} \cdot \delta_{mm'} \quad (14)$$

$$\int_0^\infty R_{n\ell}(r)R_{n'\ell}(r)r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (15)$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{\ell m}^*(\theta\varphi)S_{\ell'm'}(\theta\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \cdot \delta_{mm'} \quad (16)$$

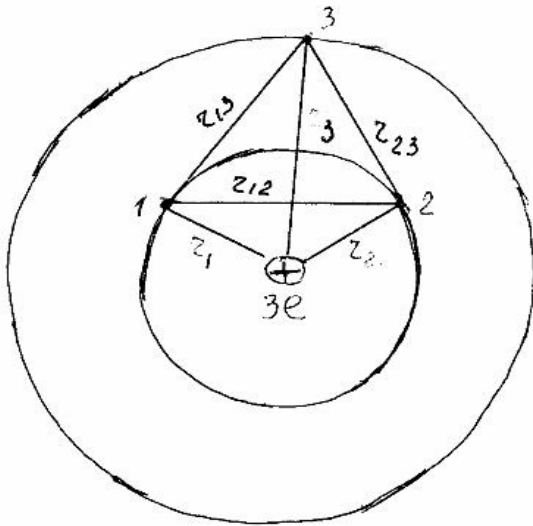
$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m}^*(\theta\varphi)Y_{\ell'm'}(\theta\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \cdot \delta_{mm'} \quad (17)$$

## ÇOXELEKTRONLU ATOMLAR ÜÇÜN MƏRKƏZİ SAHƏ YAXINLAŞMASI

Kvant mexanikasına görə sistemin halını xarakterizə edən hər hansı fiziki kəmiyyətin orta qiymətini tapmaq üçün dalğa funksiyası məlum olmalıdır (IV postulat). Dalğa funksiyası Şredinger tənliyinin həllindən tapılır. Məlumdur ki, Şredinger tənliyi yalnız  $H$  atomu və hidrogenəbənzər ionlar üçün dəqiq həll olunur. Belə atomlardan bir dənə elektron nüvənin yaratdığı sferik simmetrik mərkəzi sahədə hərəkət edir. 2 və daha çox elektronu olan atomlar və molekullar üçün Şredinger

tənliyini dəqiq həll etmək mümkün deyil. Çoxelektronlu atomlar üçün Şredinger tənliyini həll etmək məqsədilə təqribi metodlardan istifadə edilir. Belə metodlardan biri də mərkəzi sahə yaxınlaşmasıdır. *Li* atomu üçün Hamilton operatorunu yazaq:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_3^2 - \\ &- \frac{3e^2}{r_1} - \frac{3e^2}{r_2} - \frac{3e^2}{r_3} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{23}} = \\ &= \sum_{\mu=1}^3 \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mu}^2 - \frac{3e^2}{r_{\mu}} \right) + \sum_{\mu<\nu}^3 \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\end{aligned}$$



### Şəkil

Bu ifadədən istifadə etməklə çoxelektronlu atomlar üçün Hamilton operatorunu

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mu}^2 - \frac{Ze^2}{r_{\mu}} \right) + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (1)$$

kimi yaza bilərik.

(1) düsturu yazılarkən relyativistik effektlər və elektronların spinləri nəzərə alınmamışdır. Burada I hədd elektronların kinetik enerji operatorunu göstərir. II hədd elektronlarla nüvə arasında Kulon cazibə enerjisini, III hədd elektronlar arasında Kulon itələmə enerjisini göstərir.

$N$  - atomdakı elektronların sayı

$Z$  - nüvənin sıra nömrəsi

$r_\mu$  -  $\mu$ -cü elektrondan nüvəyə qədər məsafə

$r_{\mu\sigma}$  -  $\nu$  və  $\mu$  nömrəli elektronlar arasındakı məsafədir.

$\nu > \mu$  şərti göstərir ki, 2 elektron arasında qarşılıqlı təsir bir dəfə nəzərə alınmalı, eləcə də  $\mu = \nu$  olan həddlər 0-a bərabər götürülməlidir. Beləliklə, çoxelektronlu atomlar üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi olur:

$$\left[ \sum_{\mu=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 - \frac{Ze^2}{r_\mu} \right) + \sum_{\mu < \sigma} \frac{e^2}{r_{\mu\sigma}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2)$$

Burada  $\vec{r}_k$  -  $k$ -cı elektronun radius vektorudur.

(2) Şredinger tənliyini hidrogenəbənzər atomlarda olduğu kimi dəyişənlərin ayrılması metodunu tətbiq etməklə həll etmək mümkün deyil. Belə ki, hər bir elektronun hərəkət etdiyi sahənin potensialı təkcə həmin elektrondan nüvəyə qədər olan məsafədən yox, həm də elektronlararası məsafədən asılıdır. Başqa sözlə sahə mərkəzi deyildir. (2)-ni həll etmək üçün həyəcanlanma nəzəriyyəsindən də istifadə etmək olmur. Belə ki, elektronlararası qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi qiymətçə elektronlarla nüvə arasında qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi tərtibindədir. Başqa sözlə desək, elektronlararası qarşılıqlı təsiri kiçik hesab edərək nəzərə almamaq mümkün deyildir.

Qeyd edək ki, oxşar problemlə planetlərin günəş ətrafında hərəkətini öyrənərkən rastlaşırıq. Müəyyən edilib ki, planetlərarası qravitasiya qarşılıqlı təsir enerjisi qiymətçə planetlə günəş arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisindən çox-çox kiçikdir. Bu halda həyəcanlanma nəzəriyyəsi tətbiq oluna bilər. Yəni, I yaxınlaşmada planetlərarası qarşılıqlı təsiri nəzərə almamaq olar. Fərz etmək olar ki, hər bir planet yalnız günəşin yaratdığı mərkəzi sahədə hərəkət edir. Sonrakı yaxınlaşmalarda planetlərarası qarşılıqlı təsir nəzərə alınır. Qeyd etdiyimiz kimi (2)-i həyəcanlanma nəzəriyyəsi ilə həll oluna bilinmir. Onu həll etmək üçün mərkəzi sahə yaxınlaşması ideyasından istifadə edilir. Mərkəzi sahə yaxınlaşmasında fərz olunur ki, atomda hər bir elektron müəyyən mərkəzi sahədə hərəkət edir. Həm də hər bir elektronun



hərəkəti digər elektronlardan asılı olmadan baş verir. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən (III post.) belə sistemin tam dalğa funksiyası ayrı-ayrı zərrəciklərin dalğa funksiyalarının hasili şəklində, enerji isə zərrəciklərin enerjilərinin cəmi şəklində axtarıla bilər. Mərkəzi sahə yaxınlaşmasına çox vaxt asılı olmayan elektronlar modeli də deyilir. Beləliklə, asılı olmayan elektronlar modelinə əsasən çoxelektronlu atomun dalğa funksiyası və enerjisi aşağıdakı şəkildə axtarıla bilər:

$$\psi = \prod_{\mu=1}^N U(x_{\mu}) = U(x_1) U(x_2) \dots U(x_N) \quad (3)$$

$$E = \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (4)$$

Burada  $x_1, x_2, \dots, x_N$  ilə elektronların koordinatları yığımı işarə edilib. Mərkəzi sahə yaxınlaşmasına əsasən hər bir elektron üçün Hamilton operatoru həmin elektronun kinetik enerji operatoru ilə elektronun hərəkət etdiyi mərkəzi sahədəki potensial enerjisinin cəminə bərabərdir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \quad (5)$$

Onda hər bir elektron üçün Şredinger tənliyi

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] U(xyz) = \varepsilon U(xyz) \quad (6)$$

şəklində yazıla bilər. (6)-ı həll olunaraq hər bir elektron üçün dalğa funksiyası tapılır. Bu həllər (3)-də nəzərə alınmaqla atomun tam dalğa funksiyasını qura bilərik.

(6) tənliyi hidrogenəbənzər atomlar üçün Şredinger tənliyinə bənzəyir. Lakin bu tənliklər arasında çox böyük bir fərq vardır. Belə ki, hidrogenəbənzər atomlar üçün elektronun hərəkət etdiyi sahənin potensialının aşkar ifadəsi məlumdur:

$$U(r) = -\frac{ze^2}{r}$$

Lakin çoxelektronlu atomlarda elektronun hərəkət etdiyi sahənin  $U(r)$  potensialının aşkar ifadəsi məlum deyil. Ona görə də (6) tənliyi ümumi halda həll oluna bilməz. Bu tənlik hər bir atom üçün ayrılıqda həll oluna bilər. (6)-nın həllini də başqa mərkəzi

sahələrdə olduğu kimi iki funksiyanın hasili şəklində axtarırlar:

$$U_{nlm}(r\theta\varphi) = R_{nl}(r) \begin{cases} Y_{lm}(\theta\varphi) \\ S_{lm}(\theta\varphi) \end{cases} \quad (7)$$

(7)-ə çoxelektronlu atomların atom orbitalları deyilir. Əgər  $R_{nl}$  radial funksiyaları  $Y_{lm}$ -ə vurularsa atom orbitalları kompleks,  $R_{nl} - S_{lm}$ -ə vurularsa atom orbitalları həqiqi olar.  $Y_{lm}$  - kompleks və  $S_{lm}$  həqiqi sferik funksiyalarının aşkar ifadələri məlumdur. Radial funksiyalar isə aşağıdakı Şredinger tənliyinin həllindən tapıla bilər:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + \left[ \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + U(r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl} \quad (8)$$

$U(r)$  potensialının aşkar ifadəsi məlum olmadığından (8) ümumi halda həll oluna bilməz. (8)-dən görüldüyü kimi çoxelektronlu atomlarda elektronun enerjisi təkcə baş kvant ədədindən yox, həm də orbital kvant ədədindən asılı olur. Məlumdur ki, mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin enerjisi, impuls momenti və impuls momentinin üstün istiqamət üzrə proyeksiyası saxlanılır. Bu saxlanan kəmiyyətlərə uyğun operatorlar bir-biri ilə kommutativ olmalıdır:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r); \quad \hat{M}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta\varphi}^2; \quad \hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Məlumdur ki, kommutativ operatorların məxsusi funksiyaları eynidir. Onda  $\hat{H}$  operatorunun (7) düsturu ilə verilən məxsusi funksiyaları həm də  $\hat{M}^2$  və  $\hat{M}_z$  operatorlarının məxsusi funksiyası olacaq:

$$\hat{M}^2 U_{nlm}(r\theta\varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) U_{nlm}(r\theta\varphi) \quad (9)$$

$$\hat{M}_z U_{nlm}(r\theta\varphi) = \hbar m U_{nlm}(r\theta\varphi) \quad (10)$$

(1) düsturundan görüldüyü kimi Hamilton operatorunun ifadəsinə elektronun spinlərindən asılı hədd daxil deyil. Ona görə də Hamilton operatoru  $\hat{S}^2$  və  $\hat{S}_z$  spin operatorları ilə də kommutativ olmalıdır. Yəni

$$\hat{H}\hat{S}^2 = \hat{S}^2\hat{H}; \quad \hat{H}\hat{S}_z = \hat{S}_z\hat{H}$$

Məlumdur ki, spin operatorlarının məxsusi funksiyaları  $U_{m_s}(\sigma)$  - spin funksiyasıdır. Onda  $U_{m_s}(\sigma)$  funksiyası həm də Hamilton operatorunun məxsusi funksiyası olmalıdır. Beləliklə, mərkəzi sahə yaxınlaşmasına əsasən hər bir elektronun halı 4 kvant ədədindən  $(n\ell m_s m_\ell)$  və 4 koordinatdan  $(r, \theta, \varphi, \sigma)$  asılı dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Bu funksiyaları  $U_{m_s}$  ilə  $U_{n\ell m}$  funksiyalarının hasili şəklində axtara bilərik:

$$U_{n\ell m_\ell m_s}(r\theta\varphi\sigma) = U_{n\ell m_\ell}(r\theta\varphi) \cdot U_{m_s}(\sigma) \quad (11)$$

(11) ilə müəyyən olunan funksiyalara atom spin orbitalları deyilir. Atom spin orbitallarının yalnız fəza koordinatlarından asılı hissəsinə  $U_{n\ell m_\ell}(r\theta\varphi)$  - atom orbitalları deyilir. Göstərmək olar ki, atom spin orbitalları aşağıdakı ortonormallıq şərtini ödəyirlər:

$$\sum_{\sigma=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int U_{n\ell m_\ell m_s}^*(r\theta\varphi\sigma) U_{n'\ell' m'_\ell m'_s}(r\theta\varphi\sigma) dV = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{m'_\ell m_\ell} \delta_{m'_s m_s} \quad (12)$$

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (13)$$

$dV$  - sferik koordinatlarda həcm elementidir.