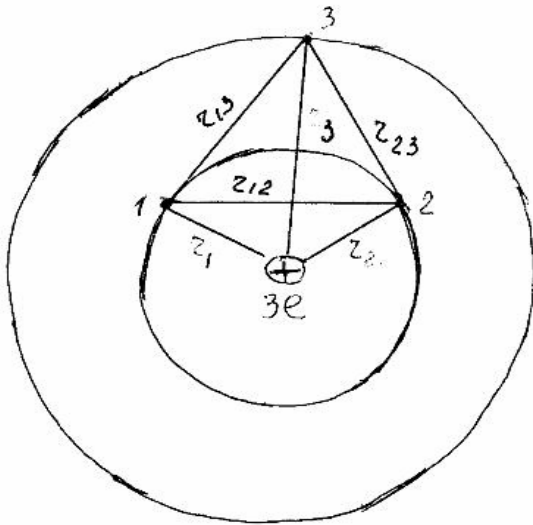


Mühazirə 5. ÇOXELEKTRONLU ATOMLAR ÜÇÜN MƏRKƏZİ SAHƏ YAXINLAŞMASI

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

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

(1)

kimi yazıla bilər.

(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_{μ} - μ -cü elektrondan nüvəyə qədər məsafə

$r_{\mu\nu}$ - ν və μ 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:

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

(2)

Burada \vec{r}_k - k -ci 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 nəzəriyyəsiindən 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:

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

(3)

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

(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:

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

(5)

Onda hər bir elektron üçün Şredinger tənliyi

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

(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 funksiyasının hasilini şəklində axtarırlar:

$$U_{n\ell m}(r\theta\varphi) = R_{n\ell}(r) \begin{cases} Y_{\ell m}(\theta\varphi) \\ S_{\ell m}(\theta\varphi) \end{cases}$$

(7)

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

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

(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:

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

(9)

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

(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:

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

(11)

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

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

(12)

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

(13)

dV - sferik koordinatlarda həcm elementidir.