

8. 3. ციტირება



კვანდუკი ქობია



პ. ვ. ციციშვილი



ქართული
ენციკლოპედია

კვანავი ქიმიკი

საქართველოს განათლების სამინისტროს მიერ დამტკიცებულია
სახელმძღვანელოდ უმაღლესი სასწავლებლების ქიმიური სპეციალობის
სტუდენტებისათვის

წიგნი დაიბეჭდა იუნესკოს
ფინანსური დახმარებით



თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
თბილისი 1996



ქართული
კულტურის ეროვნული ცენტრი
ნათელ ბსოვის

ნაშრომში გადმოცემულია კვანტური მექანიკისა და მისი აპარატის ელემენტები, ატომის კვანტურ-მექანიკური თეორიის საწყისები, შრედინგერის განტოლების ამოხსნის მეთოდები მოლეკულური სისტემებისათვის, ქიმიური ბმის ძირითადი თეორიები, მოლეკულური სიმეტრიისა და მოლეკულების რეაქციის უნარიანობის საკითხები, ქიმიური ბმის პარამეტრები და მონაცემები კომპიუტერული კვანტური ქიმიის შესახებ. ზოგიერთი თავებისათვის მოცემულია ამოცანები და მათი პასუხები.

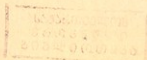
განკუთვნილია ქიმიის ფაკულტეტის სტუდენტებისათვის, დახმარებას გაუწევს აგრეთვე კვანტური ქიმიის საწყისების შესწავლით დაინტერესებულ სპეციალისტებს.

რედაქტორი შ. სიღამონიძე
რეცენზენტი მ. ურუშაძე

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1996

1703000000
G 608(06)—96

ISBN 5—511—00688—2



წინასიტყვაობა

საყოველთაოდ ცნობილია, რომ თანამედროვე ქიმიური მეცნიერების ერთ-ერთ საფუძველს წარმოადგენს ატომებისა და მოლეკულების აგებულების თეორია.

ნაშრომი ეხება კვანტურ ქიმიას, რომელშიც კვანტური მექანიკის პრინციპებისა და მეთოდების გამოყენებით დახასიათებულია ატომებისა და მოლეკულების ურთიერთქმედება და მათი თვისებები, ქიმიური ბმის განხორციელება სხვადასხვა ნაერთებში, მოლეკულების რეაქციისუნარიანობა და სხვა, ე. ი. ის ხსნის ატომებისა და მოლეკულების თეორიის საკვანძო საკითხებს.

კვანტური ქიმიის ძირითად დასაყრდენად მიჩნეულია ე. შრედინგერის ტალღური განტოლება. რომელშიც კვანტური მექანიკის ერთ-ერთი ფუძემდებლის, ნობელის პრემიის ლაურეატის პოლ დირაკის მოხდენილი აზრით, ჩაჰსოვილია მთელი ქიმიური პრობლემატიკა.

კვანტური ქიმიის შესწავლამდე სტუდენტი გაცნობიერებული უნდა იყოს ატომებისა და მოლეკულების ელემენტურ თეორიაში.

ნაშრომი დაწერილია იმ გამოცდილების საფუძველზე, რომელიც მიიღო ავტორმა ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე წლების მანძილზე კვანტური ქიმიის ლექციების კურსის წაკითხვის შედეგად. ამეამად, მეცნიერების ეს დარგი იმდენად არის განვითარებული, რომ ყოველ მნიშვნელოვან საკითხზე დაწერილია ცალკე მონოგრაფია.

წიგნს დართული აქვს ლიტერატურის სია, რომელიც გამოყენებულია და რეკომენდებულია საგნის უფრო ღრმა შესწავლისათვის. ბუნებრივია, რომ ნაშრომი ვერ მოიცავს კვანტური ქიმიის ყველა საკითხს და არ იქნება დაზღვეული ნაკლოვანებებისაგან.

წიგნის წინასიტყვაობაში არ შემოიღია არ აღენიშნო ჩემი მასწავლებლების, პროფესორების ალექსანდრე ქუხოვიცკისა და ჰანს ჰელმანის დეაწლი. ლ. კარპოვის სახ. სამეცნიერო-კვლევით ფიზიკურ-ქიმიურ ინსტი-

ტუტში ასპირანტურის კურსის გავლის დროს მე უნდა შემეშავა პროფ. პ. ჰელმანთან, მაგრამ ეს ვერ მოხერხდა გარკვეული მიზეზების გამო. 1938 წლის ზაფხულზე, როდესაც მე ვბრუნდებოდი მოსკოვიდან თბილისში არდადეგებზე, პროფ. პ. ჰელმანმა მსოფლიო წიგნი (მსოფლიოში პირველი სქელტანიანი კვანტური ქიმიის წიგნი) და შემომთავაზა სამუშაო მოლეკულებში დამხრუქებულ ბრუნვაზე. პროფ. პ. ჰელმანის გამოსვლები სემინარებზე კვანტური ქიმიის საკვანძო საკითხებზე ყოველთვის მეტად საყურადღებო იყო

პროფ. ა. ეუზოვიცი ლ. კარპოვის სახ. სამეცნიერო-კვლევითი ფიზიკურ-ქიმიური ინსტიტუტის ასპირანტებისათვის ატარებდა მოლეკულების აგებულების და კვანტური ქიმიის სპეცკურსებს. მისი ხელმძღვანელობით მე შევასრულე საკანდიდატო დისერტაცია. პროფ. ა. ეუზოვიცი იყო ყურადღებიანი და მზრუნველი მასწავლებელი და ხელმძღვანელი. მან გაითქვა სახელი როგორც კვანტური ქიმიის, აღსორბციისა და, განსაკუთრებით, ქრომატოგრაფიის აქტუალური პრობლემების მკვლევარმა.

ავტორი მაღლობით მიიღებს ყველა საქმიან შენიშვნას. ჩემი მიზანი მიღწეული იქნება, თუ ნაშრომი დაეხმარება სტუდენტებსა და სპეციალისტებს, რომლებსაც სურვილი აქვთ დაეუფლონ განხილული საგნის საწყისებს.

ავტორი დიდ მაღლობას უძღვნის წიგნის რედაქტორს პროფ. შ. სილამონიძეს და რეცენზენტს, ქიმიის მეცნ. კანდ. მ. ურუშაძეს სასარგებლო რჩევებისათვის, აგრეთვე ყველა იმ პირს, რომლებიც ეხმარებოდნენ მას წიგნის მომზადებაში.

არ შემიძლია არ აღვნიშნო ის დიდი მხარდაჭერა, რომელსაც მე ვგრძნობდი ჩემი მეუღლისაგან, ლილია ციციშვილისაგან ამ წიგნზე მუშაობის დროს.

გ. ციციშვილი

1992 წ. სექტემბერი
თბილისი

თ ა ვ ი

საართო საკითხავი

1. 1. კვანტური მექანიკის ძირითადი აქსიომა

■

კვანტური (ტალღური) მექანიკა წარმოადგენს ფიზიკურ თეორიას, რომელიც იკვლევს მიკრონაწილაკების ქცევისა და მათი ურთიერთქმედების ზოგად კანონზომიერებებს. ეს მკვნიერება შეიქმნა ჩვენი საუკუნის ოციან წლებში იმ დიდი სიძნელეების გადასაწყვეტად, რომელსაც შეხვდა ე. რეზერფორდის, ნ. ბორისა და სხვა მეცნიერების მიერ განვითარებული ატომის თეორია. როგორც კარგად არის ცნობილი, ამ თეორიაში ერთდროულად გამოყენებულია კვანტური და კლასიკური ფიზიკის დებულებები, რაც დიდ ნაკლად უნდა ჩაითვალოს. კვანტური მექანიკა ფართოდ არის გამოყენებული ატომებისა და მოლეკულების აგებულებისა და თვისებების დახასიათებისათვის.

კვანტური ქიმიკა წარმოადგენს მეცნიერებას, რომელიც იყენებს კვანტურ-მექანიკურ მიდგომას ქიმიური სისტემებისა და პროცესების შესასწავლად, კერძოდ, კვანტური ქიმიკა იკვლევს ქიმიური ბმის ბუნებას, ამუშავებს და იყენებს მოლეკულების ენერგიების, მათი რეაქციისუნარიანობისა და ნივთიერების სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების გამოთვლის მეთოდებს და სხვა საკითხებს.

1. 2. მიკრონაწილაკების ღაღისტური ბუნება

■

გამოსხივების თანამედროვე ფიზიკური თეორია ითვალისწინებს იმას, რომ გამოსხივებას ახასიათებს როგორც ტალღური, ისე კორპუსკულური (ნაწილაკური) თვისებები.

ფრანგმა მეცნიერმა ლუი დე-ბროილმა (1924 წ.) გამოსხივების დუალისტურ ბუნებაზე წარმოდგენა მიკრონაწილაკებზეც გაავრცელა.

სინათლისათვის (გამოსხივებისათვის) მოძრავი ფოტონის (სინათლის კვანტის) იმპულსი განისაზღვრება განტოლებით:

$$p = mc,$$

სადაც m და c არის ფოტონის მასა და მოძრაობის სიჩქარე.

ადვილად შეიძლება მივიღოთ განტოლება, რომელიც აერთიანებს ფოტონის ტალღურ და კორპუსკულურ მახასიათებლებს.

სინათლის ეს დუალიზმი უკვე ჩაქსოვილია ფოტონის ε ენერგიის განტოლებაში:

$$\varepsilon = h\nu = mc^2 \quad (1.02)$$

აქ h არის პლანკის მუდმივა, რომელიც უდრის $6,62618 \cdot 10^{-34}$ ჯოული. სეკ და ν —სინათლის რხევის სიხშირე.

(1.02) განტოლებაში შევიტანოთ (1.01) განტოლებით განსაზღვრული იმპულსის მნიშვნელობა და გავიხსენოთ, რომ სინათლის გავრცელების სიჩქარე უდრის $c = \lambda\nu$, მაშინ მივიღებთ:

$$h\nu = mc \cdot c = p \cdot \lambda\nu$$

$$h\nu = p\lambda\nu$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mc} \quad (1.03)$$

თუ დავეყრდნობით დე-ბროილის მოსაზრებას, რომ მიკრონაწილაკებს ახასიათებს ტალღური ბუნება, მაშინ (1.03) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.04a)$$

ამ განტოლების ძირითადი შინაარსი ის არის, რომ m მასის მქონე და v სიჩქარით მოძრავ მიკრონაწილაკს ჩვენ უნდა შევეფუარლოთ λ ტალღის სიგრძით დახასიათებული ტალღური პროცესი აქედან გამომდინარე, მიკრონაწილაკის მოძრაობის დახასიათება გულისხმობს შესაბამისი ტალღის გავრცელებას განხილვას ყველა მისთვის დამახასიათებელი მახვევებლებით.

ამასთან, განტოლება გვიჩვენებს, რა პირობებში არის ნაწილაკის

ტალღური თვისებები მნიშვნელოვანი. დიდი მასის მქონე სხეულებს თვის m იმპულსი ღიდა და λ —შესაბამისად მცირე.

ცნობილია, რომ, თუ λ ბევრად მცირეა სხეულის ზომასთან შედარებით, მაშინ ნაწილაკის ტალღურ თვისებებს არსებობა მნიშვნელოვანობა არა აქვს.

საინტერესოა აღინიშნოს, რომ მოძრაობის რაოდენობის მომენტისათვის (1.04a) თანაფარდობიდან შეიძლება მივიღოთ ატომის თეორიაში პოსტულირებული შემდეგი განტოლება:

$$mvr = n\hbar \quad (1.04b)$$

$$h = \frac{h}{2\pi}$$

მართლაც თუ დავუშვებთ, რომ ელექტრონის წრიული ორბიტის პერიმეტრზე ($2\pi r$ -ზე) მოთავსდება დე-ბროილის ტალღების სიგრძის λ -ს მთელი რიცხვი, მაშინ:

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv} \quad (1.04c)$$

მარტივი გარდაქმნით (1.04c) განტოლება ღებულობს (1.04b) გამოსახულებას. ამ უკანასკნელ შედეგს განსაკუთრებული ყურადღება მიაქცია ავსტრიელმა მეცნიერმა ერვინ შრედინგერმა, რომელიც ტალღური მექანიკის ერთ-ერთ შემქმნელად არის აღიარებული.

დე-ბროილის განტოლების სისწორე ექსპერიმენტულად შემოწმებულ იქნა ელექტრონებზე, პროტონებზე და აგრეთვე უფრო რთულ მიკრონაწილაკებზე. ამის შედეგად მიღებულია ზედმიწევნით კარგი თანხმობა თეორიულად ნაწინასწარმეტყველებ და ექსპერიმენტულ მონაცემებს შორის.

1. 3. ტალღური განტოლება

მიკრონაწილაკების მოძრაობის დახასიათებისათვის შესაბამისი განტოლების მიღება შეიძლება დე-ბროილის განტოლების გამოყენების საფუძველზე. სხვანაირად რომ ვთქვათ, კვანტურ მექანიკაში ტალღურ განტოლებას არ აქვს რაიმე გამოყვანა, არამედ ის ფაქტობრი-

ვად არის მიკრონაწილაკების დუალისტური-ტალღურ-კორპუსულური ბუნების გამოხატულების შედეგი.

პირველ რიგში, განვიხილოთ ფოტონების მოძრაობის კვანტული განისაზღვრება ელექტრომაგნიტური ველით. ეს ველის მოძრაობის კლასიკური კანონების მიხედვით და აღიწერება შემდეგი დიფერენციალური განტოლებით:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial t^2}, \quad (1.05)$$

სადაც A ტალღის ამპლიტუდაა, t —დრო და c —სიანათლის გავრცელების სიჩქარე.

A^2 ამპლიტუდის კვადრეტი აგვიწერს ფოტონის ყოფნის ალბათობას ტალღის რომელიმე წერტილში. (1.05) განტოლება შეიძლება ჩავწეროთ უფრო მოკლე სახით, თუ შევიტანთ ლაპლასის ოპერატორს

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2};$$

$$\Delta A = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} \quad (1.06)$$

თუ მიკრონაწილაკებისათვის გავითვალისწინებთ (1.04a) განტოლებას, მაშინ დე-ბროილის ტალღებისათვის შეიძლება დავწეროთ (1.06) გამოსახულების ანალოგიური განტოლება:

$$\Delta \psi_0 = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial t^2}, \quad (1.07)$$

სადაც ψ_0 ტალღური ფუნქციაა და v —ნაწილაკის მოძრაობის სიჩქარე.

პირველ რიგში, მოვძებნოთ (1.07) დიფერენციალური განტოლების ამოხსნა—სტაციონარული მდგომარეობისათვის, რაც ძალიან მნიშვნელოვანია ქიმიური ამოცანების გადასაწყვეტად. კვანტურ მექანიკაში სტაციონარულ მდგომარეობას, წარმოადგენს ისეთი მდგომარეობა, სადაც ენერგიას აქვს გარკვეული და დროისაგან დამოუკიდებელი მნიშვნელობა.

ამ შემთხვევაში შეიძლება ტალღური ფუნქცია წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

$$\psi_0 = \psi(x, y, z)e^{-2\pi i vt} \quad (1.08)$$

სადაც v რხევის სიხშირეა, $i = \sqrt{-1}$ და $\psi(x, y, z)$ — რხევის ამპლიტუდა.

გამოვთვალოთ $\Delta\psi_0$ და $\frac{\partial^2\psi_0}{\partial t^2}$ და ჩავსვათ (1.07) (1.08)

(1.04a) დე-ბროილის განტოლების გათვალისწინებით მივიღებთ:

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \cdot \psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi \quad (1.09)$$

$$\frac{p^2}{2m} = T = E - V; \quad p^2 = 2m(E - V) \quad (1.10)$$

აქ p , E და V არის ნაწილაკის იმპულსი, სრული და პოტენციური ენერჯია.

(1.9) ფორმულის საფუძველზე სტაციონარული მდგომარეობისათვის მივიღებთ ტალღურ განტოლებას ერთი ნაწილაკისათვის:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0 \quad (1.11)$$

უფრო ზოგადი სახით ტალღურ განტოლებას არასტაციონარული მდგომარეობისათვის შემდეგი ფორმა აქვს:

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial t} + V \right) \psi = 0 \quad (1.12)$$

(1.11) და (1.12) ტალღური განტოლებები პირველად მოცემული იყო 1926 წ. ავსტრიელი მეცნიერის ერვინ შრედინგერის მიერ და ამის გამო მის სახელს ატარებს. ამ განტოლებებს აქვს განსაკუთრებული მნიშვნელობა ატომური სისტემების დახასიათებისათვის და ისინი ასრულებენ ისეთსავე დიდ როლს, როგორც ი. ნიუტონის მოძრაობის კანონები კლასიკურ მექანიკაში.

1. 4. სისტემის დახასიათება და ტალღური ფუნქცია

კლასიკური ფიზიკის თვალსაზრისით, რომელიმე სისტემის დახასიათება გულისხმობს ამ სისტემის შემადგენელი ნაწილაკების ყველა კოორდინატისა და იმპულსის (სიჩქარეების) ცოდნას. ასე, მაგალითად,

თუ სისტემა შედგება მხოლოდ ერთი ნაწილაკისაგან, მაშინ ჩვენ უნდა ვიცოდეთ მისი მდებარეობის შესაბამისი x , y და z კოორდინატები და p იმპულსის p_x , p_y და p_z მდგენელები. ამასთან, კლასიკურ ფიზიკაში მიჩნეულია, რომ შეიძლება ნაწილაკის ან ნაწილაკთა სისტემის ამ პარამეტრების ნებისმიერი სიზუსტით დახასიათება.

მიკრონაწილაკების ბუნება იმაზე მეტყველებს, რომ ისეთი სიდიდეების, როგორც არის, მაგალითად, წყვილი: x კოორდინატი და p_x იმპულსის p_x მდგენელი, ერთდროული და ნებისმიერი სიზუსტით დახასიათება შეუძლებელია.

გერმანელმა მეცნიერმა ვერნერ ჰაიზენბერგმა (1927 წ.) დაასაბუთა, რომ ერთგანზომილებიანი მოძრაობის პირობებში კოორდინატისა და შესაბამისი იმპულსის განსაზღვრის ცდომილებათა ნამრავლი არ შეიძლება იყოს ნაკლები $\frac{\hbar}{2}$ -ზე, ე. ი. გამოისახება უტოლობით:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.13)$$

სადაც Δx და Δp_x წარმოადგენენ x კოორდინატისა და p_x იმპულსის სიდიდეთა გაზომვის ცდომილებებს. მსგავსი უტოლობა შეიძლება დაიწეროს Δy , Δp_y და Δz , Δp_z სიდიდეებისათვის.

ასეთივე თანაფარდობა არსებობს დროის შუალედსა (Δt) და ენერჯიის (ΔE) ცდომილებებს შორის:

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar \quad (1.14)$$

(1.13) და (1.14) თანაფარდობები ცნობილია ვ. ჰაიზენბერგის განუსაზღვრელობის პრინციპის სახელწოდებით.

კვანტურ მექანიკაში სისტემის მდგომარეობის დახასიათება გულისხმობს შრედინგერის ტალღურ განტოლებაში შემავალი ტალღური ფუნქციის მნიშვნელობის ცოდნას.

შრედინგერის ტალღური განტოლება თავისი ბუნებით ისეთი დიფერენციალური განტოლებაა, რომელსაც აქვს ამოხსნა E სიდიდის გარკვეული მნიშვნელობების დროს. ტალღური განტოლების ამოხსნადობის შესაძლებლობის პირობა გულისხმობს სისტემის ენერჯიის დაკვანტვას, ე. ი. იმას, რომ სისტემა შეიძლება არსებობდეს ენერჯიების გარკვეული მნიშვნელობების პირობებში.

შრედინგერის ტალღური განტოლების ამოხსნის შედეგად ჩვენ ვღებულობთ სისტემისათვის დამახასიათებელ ტალღური ფუნქციებისა და შესაბამისი ენერგიების მნიშვნელობებს:

ერეცხეული
ბიბულირთეკა

$$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$$

$$E_1, E_2, E_3, \dots$$

ტალღური ფუნქცია ზოგადად დამოკიდებულია დროზე და კოორდინატებზე, რომელთა რაოდენობა სისტემის თავისუფლების ხარისხის რიცხვის ტოლია:

$$\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, t) \quad (1.15)$$

სივრცე, რომელიც განსაზღვრულია q_1, q_2, \dots კოორდინატებით, წარმოადგენს კონფიგურაციულ სივრცეს. მისი მოცულობის ელემენტი $d\tau$ უდრის

$$d\tau = dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \dots \quad (1.16)$$

კერძო შემთხვევაში ერთი ნაწილაკისათვის კონფიგურაციული სივრცე არის სამგანზომილებიანი*.

ახლა გავეცნოთ რას ახასიათებს ტალღური ფუნქცია. სიმარტივისათვის განვიხილოთ ერთი ნაწილაკის შემთხვევა. ამ ნაწილაკის Ψ ტალღური ფუნქცია ვადმოგვეცნოს მის სივრცეში მდებარეობის ალბათობას ან, უფრო ზუსტად რომ ვთქვათ და მხედველობაში მივიღოთ ტალღური ფუნქციის შესაძლო წარმოსახვითი ხასიათი, მაშინ Ψ ტალღური ფუნქციის გამრავლებით მის შეუღლებულ Ψ^* ტალღურ ფუნქციაზე და $d\tau$ მოცულობის ელემენტზე მივიღებთ ნაწილაკის არსებობის ალბათობას ამ მოცულობაში. მაშასადამე, სიდიდე

$$\Psi \Psi^* d\tau \quad (1.17)$$

გამოსახავს Ψ ტალღური ფუნქციით დახასიათებული ნაწილაკის არსებობის (მოხვედრის) ალბათობას $d\tau$ მოცულობაში.

იგივეობის პრინციპი. კვანტურ მექანიკაში მიღებულია, რომ ერთნაირი მიკრონაწილაკები წარმოადგენს იგივე რობიექტებს და ამის გამო მათი გარჩევა შეუძლებელია. ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ ელექტრონები, როგორც ერთნაირი ნაწილაკები, ემორჩილება იგივეობის პრინციპს.

* აქ მხედველობაში არ არის მიღებული ნაწილაკის სპინი.

იგივეობის პრინციპიდან გამომდინარე ერთნაირი მიკრონაწილაკების სისტემის სრული ტალღური ფუნქცია შეიძლება იყოს სიმეტრიული ან ანტისიმეტრიული. პირველი სახის ფუნქცია ფუნქციონირებს ისეთი ნაწილაკებისათვის, რომლებსაც გააჩნიათ მთელი რიცხვი ელექტრონები. ამ შემთხვევაში ორი ნაწილაკის სივრცული და სპინური კოორდინატების ურთიერთმიმოცვლის (გადაანაცვლების) დროს სისტემის ფუნქცია არ იცვლება, ე. ი. ის სიმეტრიულია. ელექტრონებისათვის, როგორც ნახევარსპინიანი ნაწილაკებისათვის, დამახასიათებელია სრული (სპინკოორდინატული) ტალღური ფუნქციის ანტისიმეტრიულობა, ე. ი. კოორდინატების ურთიერთმიმოცვლის შემთხვევაში ფუნქციის ნიშნის შეცვლა.

მრავალელექტრონიანი სისტემის ტალღური ფუნქცია უნდა იყოს სრულიად ანტისიმეტრიული, რაც იმას ნიშნავს, რომ ორი ნებისმიერი ელექტრონის მიმოცვლამ (გადაანაცვლებამ, ტრანსპოზიციამ) უნდა შეცვალოს ამ ფუნქციის ნიშანი.

თუ ვიმოქმედებთ $\psi(x_1, x_2, \dots, x_1, x_k, \dots, x_n)$ ტალღურ ფუნქციაზე ტრანსპოზიციის ოპერატორით $P(x_i, x_k)$ -თი, მაშინ მივიღებთ:

$$P(x_i, x_k)\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_k, \dots, x_n) = \\ = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_k, x_i, \dots, x_n)$$

აქ x_i -ით და x_k -თი არის აღნიშნული i -ური და k -ური ელექტრონების სივრცული და სპინური კოორდინატები.

1. 5. 1. ტალღური ფუნქციის თვისებები

ფუნქციები, რომლებიც მიიღება ტალღური განტოლების ამოხსნით და აკვიწერს კვანტური ქიმიისათვის მნიშვნელოვან სისტემებს, უნდა იყოს ცალსახა, უწყვეტი და სასრული.

ჩვენ არ შევეუდგებით ფუნქციების ამ მათემატიკური თვისებების დეტალურ გარჩევას, რაც მოცემულია მათემატიკური ანალიზის სათანადო კურსებში და მხოლოდ მოკლედ აღვნიშნავთ შემდეგს.

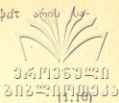
ფუნქცია არის ცალსახა, თუ არგუმენტის ყოველ მნიშვნელობას ფუნქციის ერთი სათანადო მნიშვნელობა შეესაბამება.

უწყვეტად მიჩნეულია ისეთი ფუნქცია, რომლისთვის $x \rightarrow x_0$ პირობებში $y(x) \rightarrow y(x_0)$.

ფუნქცია ითვლება სასრულ ფუნქციად, თუ $\int \psi^* \psi d\tau$ არის სასრული რიცხვი.

ასე, მაგალითად, თუ $\psi = e^{-\frac{x^2}{2}}$, მაშინ

$$\int \psi^2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$



ტალღური ფუნქციების შემოსენებული თვისებების გარდა კვანტური ქიმიისათვის მნიშვნელოვანია ფუნქციების ნორმირებისა და ორთოგონალობის ცნებები.

ტალღური ფუნქცია ნორმირებულია ერთთან, თუ

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1.19)$$

ან, თუ ფუნქცია ნამდვილია

$$\int \psi^2 d\tau = 1.$$

შესაძლებელია, რომ $\int \psi^2 d\tau$ არ უდრის ერთს. არამედ უდრის რაღაც a რიცხვს, ე. ი.

$$\int \psi^2 d\tau = a$$

მაშინ ერთთან ნორმირებულია ფუნქცია $\frac{1}{\sqrt{a}}$ ψ . პართლაც,

$$\frac{1}{a} \int \psi^2 d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{a}} \psi \cdot \frac{1}{\sqrt{a}} \psi d\tau = 1.$$

შემოსენებულიდან ჩანს, რომ ფუნქციის ნორმირება, თუ ის ნორმირებული არ არის, მოითხოვს მის გამრავლებას ნორმირების მამრავლზე.

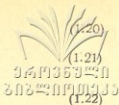
თუ ორი ტალღური ფუნქცია არის ორთოგონალური, ეს იმას ნიშნავს, რომ ისინი არიან დამოუკიდებელი და არც ერთი მათგანი არ შეიცავს მეორე ფუნქციის „მინარევს“.

ტალღური ფუნქციებზე ნორმირება და ორთოგონალობა გამოისახება შემდეგი ფორმულებით:

$$\int \psi_i \psi_i d\tau = 1$$

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = 0,$$

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = \delta_{ij},$$



ანუ

სადაც δ_{ij} არის ე. წ. ლეობოლდ კრონეკერის (1823—1891) სიმბოლო. იგი უდრის ერთს, როდესაც $i=j$ და უდრის ნულს $i \neq j$ შემთხვევაში. ტალღური ფუნქციების ისეთი სისტემა, რომელიც უპასუხებს (1.22) პირობას, ცნობილია ორთონორმირებული სისტემის სახელწოდებით.

თუ ტალღური ფუნქციები არ არის ორთოგონალური, მაშინ შეიძლება მათი ორთოგონალიზება (ორთოგონალიზაცია). ასე, მაგალითად, ვთქვათ გვაქვს $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \dots$ ნორმირებული არაორთოგონალური ატომური ტალღური ფუნქციები, ე. ი.

$$\int \psi_a \psi_b d\tau = S_{ab}; \quad \int \psi_a \psi_c d\tau = S_{ac}; \quad \int \psi_b \psi_c d\tau = S_{bc}$$

და ა. შ. სადაც S_{ab}, S_{ac}, S_{bc} მნიშვნელობები (არაორთოგონალობები) განსხვავებულია ნულისაგან.

ახლა წარმოვიდგინოთ, რომ $\psi_a = \psi_\alpha$ არის ორთოგონალური ψ_β -ს მიმართ, მაშინ ψ_β გამოისახება განტოლებით:

$$\psi_\beta = \psi_b - S_{ab} \cdot \psi_a$$

აღვილია იმის შემოწმება, რომ $\int \psi_\alpha \psi_\beta d\tau = S_{\alpha\beta} = 0$. მართლაც დავწეროთ გაშლილად

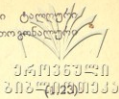
$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta} &= \int \psi_\alpha \psi_\beta d\tau = \int \psi_\alpha \psi_b d\tau - S_{ab} \int \psi_\alpha \psi_a d\tau = \\ &= S_{ab} - S_{ab} = 0. \end{aligned}$$

ψ_γ ორთოგონალურ ტალღურ ფუნქციას ექნება შემდეგი სახე:

$$\psi_\gamma = \psi_c - S_{ac} \psi_a - S_{bc} \psi_b$$

ψ_γ ფუნქცია ორთოგონალურია $\psi_a = \psi_\alpha$ და ψ_b ფუნქციების მიმართ. ორთოგონალიზების პროცესი შეიძლება ანალოგიურად გავავრძელოთ.

ერთი სახის ψ ორთოგონალური და ნორმირებული ტალღური ფუნქციები შეიძლება გამოვსახოთ მეორე სახის φ ორთოგონალური და ნორმირებული ტალღური ფუნქციების საშუალებით.
 ასე, მაგალითად,



$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n$$

φ ტალღური ფუნქციები უპასუხებს პირობებს:

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau = 0; \quad \int \varphi_i^2 d\tau = 1; \quad (1.24)$$

ტალღურ ფუნქციებთან მდგომი c_1, c_2, \dots, c_n კოეფიციენტები მოიძებნება, თუ გამოვივლით შემდეგი ინტეგრალის მნიშვნელობას:

$$\int \psi \varphi_i d\tau = \int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_i\varphi_i + \dots + c_n\varphi_n) \varphi_i d\tau = c_i \int \varphi_i^2 d\tau$$

ა. ი.

$$c_i = \int \psi \varphi_i d\tau \quad (1.25)$$

ტალღური ფუნქციის ნორმირების პირობიდან გამომდინარეობს, რომ

$$\int \psi \psi d\tau = \int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n)(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n) d\tau = 1 \quad (1.26)$$

ან, თუ ჩავატარებთ სათანადო ინტეგრალების გამოთვლებს, დავრწმუნდებით იმაში, რომ კოეფიციენტების კვადრატების ჯამი უდრის ერთს:

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1 \quad (1.27)$$

აქ ყველგან სიმარტივისათვის ნაგულისხმევაა, რომ ტალღური ფუნქციები და c_1, c_2, \dots, c_n კოეფიციენტები ნამდვილი სიდიდეებია.

პოლ დირაკმა შემოიტანა ნამდვილი და კომპლექსური ტალღური ფუნქციების შემდეგი აღნიშვნები, რომლებიც ხშირად გამოყენებულია კვანტურ მექანიკაში და კვანტურ ქიმიასში:

$$\psi_a = |\psi_a\rangle = |a\rangle,$$

$$\psi_a^* = \langle \psi_a | = \langle a |$$

და ინტეგრალების ასეთი გამოსახულებები:

$$\int \psi_a \psi_b d\tau = \langle \psi_a | \psi_b \rangle = \langle a | b \rangle$$

$$\int \psi_a^* P \psi_b d\tau = \langle \psi_a | P | \psi_b \rangle = \langle a | P | b \rangle$$



აქ P -ით აღნიშნულია P სიდიდის შესაბამისი ოპერატორი.

1. 5. 2. ვირიალის და ჰელმან-ფეინმანის თეორემები

ჩვენ ადრე უკვე განვიხილეთ ზოგადი მოთხოვნები, რომლებიც უნდა წავუყენოთ შრედინგერის განტოლების ამოხსნით მიღებულ ტალღურ ფუნქციებს. გარდა ამისა, ზუსტი (სწორი) ტალღური ფუნქციები უნდა პასუხობდეს ზოგიერთ ზოგად თეორიულ კრიტერიუმს. ერთ-ერთი მათგანი ცნობილია ვირიალის თეორემის სახელწოდებით. მეორე დებულება დადგენილი იქნა ჰ. ჰელმანის (1937 წ.) და რ. ფეინმანის (1939 წ.) მიერ.

ვირიალის თეორემა. მოლეკულური სისტემა უპასუხებს ვირიალის (ლათინურად *vis, vires*—ძალა, ძალები) თეორემას, რომელიც არეგულირებს მოლეკულურ სისტემებში საშუალო პოტენციურ და საშუალო კინეტიკური ენერგიების თანაფარდობას.

ზოგადად ვირიალის თეორემის თანახმად, თუ სისტემის პოტენციური ენერგია (V) იცვლება r^n -ის მიხედვით (r —ნაწილაკათა შორის მანძილი), მაშინ საშუალო პოტენციური (V) და საშუალო კინეტიკური (T) ენერგიებს შორის არსებობს შემდეგი თანაფარდობა

$$T = \frac{1}{2} \cdot nV$$

რადგანაც ატომურ და მოლეკულურ სისტემებში ხორციელდება ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება, რომელიც ხასიათდება კულონის კანონით, ნაწილაკათა შორის მანძილის ხარისხის მჩვენებელი $n = -1$.

აქედან გამომდინარე,

$$T = -\frac{1}{2} \cdot V$$

მოლეკულური სისტემის საშუალო კინეტიკური ენერგია T ვანიცლის მატებას, მაშინ როდესაც საშუალო პოტენციური ენერგია V კლებულობს. საბოლოოდ, სრული ენერგია E გამოისახება განტოლებით:

$$E = T + V = -T = \frac{1}{2}V.$$

ჰელმანისა და ფეინმანის თეორემა, რომელიც წმი-
რად უწოდებენ ელექტროსტატიკურ თეორემას, განსაზღვრავს მოლე-
კულაში ყველა ბირთვზე მოქმედ ძალას. ბირთვზე მოქმედ ძალას
ძალის ტოლია, რომელიც გამოითვლება ურთიერთქმედების
ბირთვების კანონების თანახმად დანარჩენ ბირთვებთან
და ელექტრონებთან ურთიერთქმედების აღრიცხვით.

რომ გავეცნოთ ჰელმან-ფეინმანის თეორემის ჩვეულებრივ სახეს,
ჩვენ უნდა გავითვალისწინოთ, რომ, საერთოდ, სისტემის ჰამილტონ-
იანი, მისი საკუთარი მნიშვნელობა (ენერჯია) და ტალღური ფუნქცია
დამოკიდებულია გარკვეულ პარამეტრებზე.

ჰელმანმა და ფეინმანმა გამოიყვანეს განტოლება, რომელიც გვიჩვენ-
ებს, როგორ იცვლება სისტემის ენერჯია λ პარამეტრის ცვლილებით:

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} = \int \psi_n(\lambda) \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \psi_n(\lambda) d\tau$$

ამ განტოლების საშუალებით შეიძლება დავადგინოთ ის ძალა,
რომელიც მოლეკულაში მოქმედებს ბირთვზე. ამ შემთხვევაში პარა-
მეტრად უნდა ავიღოთ ბირთვებშორისი მანძილი.

ზაზი უნდა გავსვას იმ გარემოებას, რომ განზილული ორივე თეო-
რემა მართებულია ზუსტი ტალღური ფუნქციებისათვის.

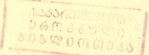
1. 6. **კვანძოვანი და ტალღური განტოლება კვანძოვან
ფორმაში**

კლასიკურ ფიზიკაში ფიზიკურ სიდიდეებს უფარდებენ ფუნქციებს
და კვანტურ მექანიკაში მათ შეესაბამება ოპერატორები. ოპერატო-
რების განსაკუთრებული მნიშვნელობა ის არის, რომ ყოველ ფიზი-
კურ სიდიდეს, რომლის დაკვირვება შეიძლება, უბასუბებს გარკვეული
ოპერატორი. კვანტურ მექანიკაში და კვანტურ ქიმიკაში ზშირად ტალ-
ღურ განტოლებას ოპერატორულ ფორმაში გამოსახვენ.

მათემატიკური ფუნქციის ანალიზური სახის ცოდნა იძლევა საშუა-
ლებას მივიღოთ ერთი რიცხვი ან რიცხვების რიგი, თუ ცნობილია
სხვა რიცხვი ან რიცხვების სხვა რიგი. ოპერატორის საშუალებით
შეიძლება ერთი ფუნქციის საფუძველზე მივიღოთ მეორე ფუნქცია.

დავუშვათ, რომ გვაქვს f ფუნქცია და ჩვენ ვმოქმედებთ ამ ფუნქ-
ციაზე G ოპერატორით. ამ ოპერაციის ჩატარების შედეგად, რომე-

F 71.496



ლიც პირობით გამოსახულია როგორც გამრავლება, მივიღოთ ახალი ფუნქციას:

$$G \cdot f = \varphi$$

ვთქვათ, რომ G დიფერენციალური ოპერატორი $\frac{d}{dx}$ და f არის x -ის ფუნქცია, მაშინ ახალი ფუნქცია φ იქნება ტოლი:

$$\varphi = Gf = \frac{d}{dx} \left(\frac{x^2}{2} \right) = x \quad (1.29)$$

შეიძლება დავასახელოთ ისეთი ოპერატორი და ისეთი ფუნქცია, რომლებსთვისაც სამართლიანია შემდეგი განტოლება:

$$Gf = qf, \quad (1.30)$$

სადაც q რაღაც რიცხვითი მამრაველია.

ეს განტოლება იმას გულისხმობს, რომ G ოპერატორით f ტალღურ ფუნქციაზე მოქმედების შედეგად ჩვენ ვღებულობთ საწყის f ტალღურ ფუნქციას, გამრავლებულს რომელიღაც q მამრაველზე (რიცხვზე).

ტალღური ფუნქცია, რომელიც უპასუხებს (1.30) განტოლებას, ცნობილია, როგორც ოპერატორის საკუთარი ფუნქცია და q არის G ოპერატორის საკუთარი მნიშვნელობა.

კერძოდ, $G = \frac{d}{dx}$ ოპერატორისათვის f საკუთარი ფუნქცია უნდა მოიძებნოს შემდეგი დიფერენციალური განტოლების ამოხსნით:

$$\frac{df}{dx} = qf \quad (1.31)$$

$$\frac{df}{f} = qdx \quad (1.32)$$

$$d \ln f = qdx \quad (1.33)$$

$$\ln f = qx \quad (1.34)$$

$$f = e^{qx} \quad (1.35)$$

დიდი მნიშვნელობა ენიჭება კვანტური მექანიკისათვის და მის გამოყენებისათვის გარკვეული ფიზიკური სიდიდეების შესაბამისი ოპერატორებს (იხ. ცხრილი 1.01). აქვე აღვნიშნავთ, რომ რაც შეეხება, კოორდინატის ოპერატორის მოქმედებას, იგი გულისხმობს გამოავლენის ჩატარებას.

საქართველოს
საბჭოთავო
საზღვაო
საგარეო
საქმეთა
საგარეო
საზღვაო
საგარეო
საზღვაო
საგარეო
საზღვაო
საგარეო
საზღვაო

$$x\varphi(x, y, z) = x\varphi(x, y, z)$$

ცხრილი 1.01

ფიზიკური სიდიდეები და შესაბამისი კვანტურ-მექანიკური ოპერატორები

კოორდინატი

$$x \rightarrow \hat{x}$$

კოორდინატის ფუნქცია

$$f(x) \rightarrow \hat{f}(x)$$

იმპულსის მდგენელი

$$P_x \rightarrow \hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

იმპულსის ვექტორი

$$\mathbf{P} \rightarrow \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

იმპულსის ვექტორის ფუნქცია

$$f(\mathbf{P}) \rightarrow \hat{f}(\mathbf{P})$$

კინეტიკური ენერგია

$$T = \frac{P^2}{2m} \rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

იმპულსის მომენტი

$$M_x \rightarrow \hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$M = r p \quad M_y \rightarrow \hat{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$M_z \rightarrow \hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

ჰამილტონიანი

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + U(x, y, z, t)$$

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + U$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z, t)$$

თუ U დამოუკიდებელია დროზე, მაშინ H არის სრული ენერჯიის
ოპერატორი.

სპინი



$$S \rightarrow S$$

$$S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z$$

$$S_y S_z - S_z S_y = i\hbar S_x$$

$$S_z S_x - S_x S_z = i\hbar S_y$$

თუ რომელიმე ფიზიკური სიდიდის ოპერატორი დამოკიდებულია მხოლოდ კოორდინატებზე, მაშინ მისი მოქმედება გამოისახება გამრავლებით. ასეთია, მაგალითად, სისტემის პოტენციური ენერჯია $V = V(x, y, z)$.

1. 6. 1. ოპერატორების ზოგადი თვისებები

1. A და B ოპერატორების ნამრავლის მოქმედება ფუნქციაზე გულისხმობს ჯერ B ოპერატორის მოქმედებას და შემდეგ მიღებულ სიდიდეზე A ოპერატორის მოქმედებას.

შეიძლება იმის ჩვენება, რომ ზოგადად AB და BA ოპერატორების (ე. ი. ოპერატორების თანამიმდევრობის) ფუნქციაზე მოქმედება არ არის ტოლფასოვანი.

$$ABf \neq BAf \quad (1.36)$$

2. წრფივი A და B ოპერატორების ჯამი ან სხვაობა გულისხმობს ფუნქციაზე შემდეგი გარდაქმნების შესრულებას:

$$(A \pm B)f = Af \pm Bf \quad (1.37)$$

3. A და B ოპერატორების თვისებებისა და მიხედვით შეიძლება მივიღოთ ორი შემთხვევა:

ა) $ABf = BAf; \quad ABf - BAf = 0 \quad (1.38)$

მაშინ ამბობენ, რომ A და B ოპერატორები კომუტატიურია.

ბ) $ABf \neq BAf; \quad ABf - BAf \neq 0 \quad (1.39)$

AB და BA ოპერატორებს შორის სხვაობა ცნობილია A და B ოპერატორების კომუტატორის სახელწოდებით.

$$AB - BA = [AB]$$



მესამე მუხლთან დაკავშირებით უნდა აღინიშნოს, რომ ოპერატორების შესაბამის სიდიდეებს გააჩნიათ ერთდროულად გარკვეული ფიზიკური მნიშვნელობა, მაშინ მათი ოპერატორები კომუტატიურია. ასეთი ოპერატორებისათვის დამახასიათებელია ერთნაირი საკუთარი ფუნქციები.

1. 6. 2. კვანტურ მექანიკაში გამოყენებული ოპერატორები

კვანტური მექანიკისათვის ძირითადი მნიშვნელობა აქვს წრფივ და თვითშეუღლებულ ოპერატორებს. ხშირად ეს ოპერატორები ფრანგი მეცნიერის შარლ ერმიტის (1822—1901 წწ.) სახელს ატარებს. ოპერატორის წრფივი ხასიათი გულისხმობს შემდეგი პირობის შესრულებას:

$$A(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 A f_1 + c_2 A f_2 \quad (1.41)$$

სადაც c_1 და c_2 მუდმივებია.

თუ A ოპერატორი თვითშეუღლებულია, მაშინ უნდა შესრულდეს შემდეგი ტოლობა:

$$\int f_1^*(x) A f_2(x) dx = \int f_2(x) [A^* f_1^*(x)] dx, \quad (1.41.1)$$

სადაც f_1 და f_2 ინტეგრირებადი ფუნქციებია, რომლებზედაც არის განსაზღვრული A ოპერატორი. ამასთან, $A f_1$ და $A f_2$ აგრეთვე ინტეგრირებადია. ნიშანი * (ვარსკვლავი) გულისხმობს იმას, რომ ფუნქციები და ოპერატორები შეიძლება იყოს კომპლექსურად შეუღლებული და თვითონ ფუნქციები და ოპერატორები—წარმოსახვითი.

საყურადღებოა, რომ შ. ერმიტის ოპერატორების საკუთარ მნიშვნელობებს და საკუთარ ფუნქციებს აქვს შემდეგი თვისებები:

- 1) საკუთარი მნიშვნელობები წარმოადგენს ნამდვილ რიცხვებს.
- 2) საკუთარი ფუნქციები, რომლებიც შეესაბამებიან ერმიტის ოპერატორების სხვადასხვა მნიშვნელობებს, არიან ურთიერთორთოგონალური.

3) საკუთარი ფუნქციები შეადგენენ სრულ სისტემას.

ფუნქციების სისტემა არის სრული, თუ ნებისმიერი ეს ფუნქცია, რომელიც უპასუხებს $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ ფუნქციების სისტემის ნაწილობრივ პირობებს, შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი მწკრივის სახით:

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n \quad (1.41.2)$$

4) ერმიტის ოპერატორებს, რომლებიც კომუტატიურია, ახასიათებს ერთნაირი ტალღური ფუნქციები.

კვანტურ ქიმიასი გამოყენებულა გამრავლების, დიფერენცირების და ზოგიერთ შემთხვევაში ინტეგრალური ოპერატორები.

1. 6. 3. ფიზიკური სიდიდე და კვანტურ-მექანიკური ოპერატორი

გარკვეულ ფიზიკურ სიდიდეს რომ შევუფაროთ კვანტურ-მექანიკური ოპერატორი, ჩვენ უნდა გამოვსახოთ ეს სიდიდე იმპულსებისა (p) და კოორდინატების (q) საშუალებით. ამასთან, იმპულსის ნაცვლად უნდა ჩავსვათ $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q}$ გამოსახულება. ასეთი მიდგომის საფუძველზე ვანვიხილოთ, თუ რისი ტოლი იქნება სრული ენერჯის ოპერატორი, რომელსაც უწოდებენ ჰამილტონის ოპერატორს, ანუ ჰამილტონიანს.

აღნიშნოთ ნაწილაკის კინეტიკური და პოტენციური ენერჯიები T და V ასოებით, მაშინ

$$E = T + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (1.42)$$

რომ გადავიდეთ ენერჯის კვანტურ-მექანიკურ H ოპერატორზე, $p_x, p_y,$ და p_z სიდიდეების ნაცვლად უნდა ჩავსვათ შესაბამისად

$$\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{dx}, \quad \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{dy} \quad \text{და} \quad \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{dz}$$

გამო სახულებები:

$$H = -\frac{1}{2m} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (1.43)$$

თუ გავიხსენებთ, რომ

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

მაშინ

$$H = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + V(x, y, z)$$



ქართული მეცნიერებათა
აკადემია

ახლა გადავიდეთ ტალღური განტოლების ოპერატორული ფორმის განხილვაზე.

1.6.4. ტალღური განტოლება ოპერატორულ ფორმაში

დავწეროთ ტალღური განტოლება ერთი ნაწილაკისათვის ჩვეულებრივი სახით:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1.45)$$

განტოლება ჩავწეროთ შემდეგნაირად:

$$\Delta \psi + \frac{2}{4\pi^2 m} (E - V) \psi = 0 \quad (1.46)$$

ხშირად ატომური სისტემების დახასიათება უფრო მოხერხებულია, როდესაც მასის, მუხტის, მანძილისა და ენერჯიის ერთეულებად გამოყენებულია ატომური ერთეულები.

მასის ერთეულად მიღებულია ელექტრონის მასა (m_e), მუხტის ერთეულად ელექტრონის მუხტი (e), მანძილის ერთეულად—ნ. ბორის თეორიით განსაზღვრული პირველი წრიული ორბიტის რადიუსი a_0 ($a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2}$) და ენერჯიის ერთეულად—წყალბადის ატომის ელექტრონის ენერჯიის გაორკეცებული მნიშვნელობა $\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$. ეს ერთეულები მოცემულია ინგლისელი მეცნიერის ლუგლას რენერ პარტრის (1897—1958 წწ.) შივრ.

თუ გამოვსახავთ (1.46) განტოლებაში შემავალ სიდიდეებს ატომურ ერთეულებში, მაშინ მივიღებთ:

$$\Delta\psi + 2(E - V)\psi = 0 \quad (1.47)$$

ახლა გადავავსოთ (1.47) განტოლებაში შემავალი წევრები:

$$\frac{\Delta}{2}\psi + E\psi - V\psi = 0 \quad (1.48)$$

$$-\frac{\Delta}{2}\psi + V\psi = E\psi \quad (1.49)$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V\right]\psi = E\psi \quad (1.50)$$

კვადრატულ ფრჩხილში მოცემული ჯამი აღვნიშნოთ H ასოთი, მაშინ ტალღური განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$H\psi = E\psi \quad (1.51)$$

(1.51) განტოლებაში H არის სრული ენერჯიის ოპერატორი:

$$H = -\frac{\Delta}{2} + V \quad (1.52)$$

ეს ოპერატორი წარმოადგენს კინეტიკური ენერჯიისა $\left(-\frac{\Delta}{2}\right)$ და პოტენციური ენერჯიის ოპერატორების ჯამს.

(1.51) განტოლებაში ψ არის H ოპერატორის საკუთარი ფუნქცია და E —მისი საკუთარი მნიშვნელობა.

1. 7. ტალღური განტოლების გამოყენება უპარტიკული სისტემების დასახილველად

1. 7. 1. თავისუფალი ნაწილაკის მოძრაობა

ასეთი ნაწილაკისათვის პოტენციური ენერჯია V უდრის ნულს და მთელი ენერჯია კინეტიკურია. სიმარტივისათვის დავუშვათ, რომ მოძრაობა არის ერთგანზომილებიანი და სრულდება x ღერძზე. ასეთ შემთხვევაში ტალღურ ფუნქციას და ტალღურ განტოლებას აქვს შემდეგი სახე:

$$\psi = \psi(x) \quad (1.53)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi$$

აღენიშნოთ

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \alpha,$$

მაშინ

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

და ტალღური განტოლება გამოისახება:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\alpha^2\psi \quad (1.55)$$

(1.55) განტოლების კერძო ამოხსნებს წარმოადგენენ $\psi_1 = \sin \alpha x$ და $\psi_2 = \cos \alpha x$.

ზოგადი ამოხსნა წარმოდგენილია კერძო ამოხსნების ჯამის სახით:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = c_1\sin \alpha x + c_2\cos \alpha x \quad (1.56)$$

ამ შემთხვევაში სისტემის ენერჯიას შეიძლება ჰქონდეს ნებისმიერი მნიშვნელობა.

1. 7. 2. ნაწილაკი პოტენციურ ორმოში

განვიხილოთ ნაწილაკი, რომელიც მოძრაობს წრფეზე ორ კედელს შორის. დაეუშვათ, რომ მისი პოტენციური ენერჯია მუდმივია და შეიძლება მივიღოთ ნულის ტოლად, სანამ ის არ დაეჯახება ერთ-ერთ კედელს. კედლებზე პოტენციური ენერჯია მივიჩნიოთ უსასრულოდ დიდის ტოლად. ამასთან დაკავშირებით, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ნაწილაკის ყოფნის ალბათობა კედლებზე უდრის ნულს, ე. ი. ნაწილაკს შეუძლია იმოძრაოს მხოლოდ კედლებს შორის. იგი ჩაკეტილია ე. წ. პოტენციურ ორმოში. თუ ერთი კედლის მდებარეობა ხასიათდება $x=0$ სიდიდით (კოორდინატა სათავე) და მეორე კედლის კოორდინატი არის $x=a$, მაშინ ჩვენი პირობებისათვის შესაბამისი ტალღური ფუნქციები $\psi(0)$ და $\psi(a)$ იქნება ნულის ტოლი. ამ ამოცანის ტალღური განტოლების ზოგადი ამოხსნა მოცემულია (1.56) განტოლებით:



$$\psi = c_1 \sin \alpha x + c_2 \cos \alpha x$$

ახლა გამოვიყენოთ სასაზღვრო პირობები ამოხსნის საბის დასრულები-
სათვის.

$$\psi(0) = c_1 \sin \alpha \cdot 0 + c_2 \cos \alpha \cdot 0 = 0$$

(1.57) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ $\psi(0) = c_2$ ($\sin 0 = 0$; $\cos 0 = 1$), მაგრამ $\psi(0)$ პირობის თანახმად უნდა უდრიდეს ნულს, მაშინ $c_2 = 0$. აქედან ჩანს, რომ ტალღურ ფუნქციას $0 < x < a$ ინტერვალში უნდა ჰქონდეს შემდეგი სახე:

$$\psi(x) = c_1 \sin \alpha x \quad (1.58)$$

განვიხილოთ მდგომარეობა მეორე კედელთან, სადაც $x = a$. აქ $\psi(a) = c_1 \sin \alpha \cdot a$. მაგრამ $\psi(a) = 0$. $\psi(a)$ -ს გამოსახულებაში ერთ-ერთი მამრავლი უნდა იყოს ნულის ტოლი. c_1 არ შეიძლება იყოს ნულის ტოლი (ფუნქცია მთელ ინტერვალში იქნება ნულოვანი). მაშინ უნდა მივიჩნიოთ მეორე მამრავლი $\sin \alpha \cdot a = 0$. ეს კი შეიძლება, თუ ტრიგონომეტრიული ფუნქციის არგუმენტი $\alpha a = n\pi$, სადაც $n = 1, 2, 3, \dots$
ახლა გავიხსენოთ α^2 -ს მნიშვნელობა:

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

აქედან მივიღებთ ენერჯიის გამოსახულებას:

$$E = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} = n^2 \frac{\hbar^2}{8ma^2} \quad (1.59)$$

(1.59) ენერჯიის განტოლებიდან ჩანს, რომ პოტენციურ ორმოში ნაწილაკის ენერჯიას არ შეიძლება ჰქონდეს ნებისმიერი მნიშვნელობა, ე. ი. ეს სიდიდე დაკვანტულია. გარდა ამისა, უნდა აღინიშნოს, რომ ნაწილაკის ენერჯიის სიდიდე პოტენციური ორმოს სივანის კვადრატის უკუპროპორციულია.

ამოცანები

1.1. გამოთვალეთ დე-ბროილის ტალღის სიგრძე ელექტრონისათვის, როდესაც ის მოძრაობს და ხასიათდება 100 ელექტრონ-ვოლტ ენერჯიით.

- 1.2 რა შედეგს მივიღებთ $\frac{d}{dx}$ ოპერატორის მოქმედებით შემდეგ ფუნქციებზე: $x, \sin x, \cos x$?
- 1.3 იმოქმედეთ ოპერატორების ნამრავლით AB ($A = \frac{d}{dx}, B = \frac{d^2}{dx^2}$) ფუნქციაზე $(1-x^2)$.
- 1.4 დაასახელეთ ორი ისეთი ოპერატორი, რომლებიც კომუტატიურია.
- 1.5 რაში მდგომარეობს ოპერატორის წრფივობა?
- 1.6 გაარკვეეთ არის თუ არა ოპერატორი $\frac{d}{dx}$ თვითშეუღლებული.
- 1.7 მოძებნეთ $A = -\frac{d^2}{dx^2}$ ოპერატორის საკუთარი მნიშვნელობა, როდესაც საკუთარი ფუნქცია $\psi_A = \cos x$.
- 1.8 გაარკვეეთ რის ტოლია შემდეგი კომუტატორები:
- $[x, p_x], [p_x, p_y]$.

თავი II

ატომი კვანძური მექანიკით

2. 1. 1. წყალბადმაგვარი ატომი

განვიხილოთ მიკრონაწილაკების სისტემა, რომელიც შედგება ატომის ბირთვისა და ერთი ელექტრონისაგან. ასეთი სისტემის უმარტივეს შავალითს წარმოადგენს ატომი. ასეთივე შემადგენლობისაა ჰელიუმის ერთმუხტიანი იონი (He^+), ლითიუმის ორმუხტიანი იონი (Li^{2+}), ბერილიუმის სამმუხტიანი (Be^{3+}) იონი და სხვა სისტემები, რომლებიც ცნობილია წყალბადმაგვარი ატომების სახელწოდებით. ასეთი ატომური იონების ელექტრონების თვისებები ახლოს დგას წყალბადის ატომის ელექტრონის მახასიათებლებთან.

ამოცანის გადაწყვეტისათვის დავწეროთ ტალღური განტოლება ოპერატორული ფორმით:

$$H\psi = E\psi, \quad (2.01)$$

სადაც H ოპერატორი მრავალი ნაწილაკის შემთხვევაში გამოსახული იქნება შემდეგნაირად:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \Delta_i + V \quad (2.02)$$

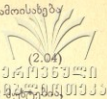
აქ m_i ცალკეული ნაწილაკების მასაა, V — პოტენციური ენერჯიის ოპერატორის გამოსახულება. სისტემისათვის, რომელიც შეიცავს m_1 და m_2 მასების მქონე ორ ნაწილაკს, ენერჯიის ოპერატორი მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left(\frac{\Delta_1}{m_1} + \frac{\Delta_2}{m_2} \right) + V \quad (2.03)$$

აქ m_1 და m_2 ელექტრონისა და ბირთვის მასებია და V განსაზღვრავს

ურთიერთქმედებას ელექტრონსა და ბირთვის შორის და გამოისახება განტოლებით:

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2.04)$$



(2.04) განტოლებაში Ze და e ბირთვისა და ელექტრონის მასების, r —მანძილი მათ შორის.

თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ ბირთვის მასა m_2 გაცილებით მეტია ელექტრონის მასაზე m_1 და v_2 ელექტრონის მოძრაობის სიჩქარე გაცილებით მეტია ბირთვის v_2 მოძრაობის სიჩქარეზე

$$m_2 \gg m_1 \quad (2.05)$$

$$v_2 \gg v_1 \quad (2.06)$$

აქედან გამომდინარე, ტალღური განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (2.07)$$

აქ $m_e = m_1$ ელექტრონის მასაა.

(2.07) ტალღური განტოლება უპასუხებს მ. ბორნისა და რ. ოპენჰეიმერის მიახლოებას (1927 წ.), რომელიც უშვებს ელექტრონული მოძრაობის დამოუკიდებლობას ბირთვების მოძრაობისაგან. ბირთვების დიდი მასა და ელექტრონებთან შედარებით გაცილებით ნაკლები სიჩქარე საფუძვლად უდევს ამ მიახლოებას. შრედინგერის განტოლებაში ბორნისა და ოპენჰეიმერის მიახლოების გამოყენება გულისხმობს ბირთვების კინეტიკური ენერგიების უგულებელყოფას მათი სიმცირის გამო ელექტრონულ კინეტიკურ ენერგიებთან შედარებით. ეს მიახლოება უმთავრესად გამოყენებულია კვანტურ-ქიმიური სისტემების დახასიათებისათვის.

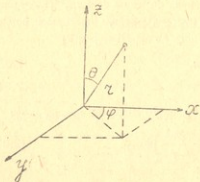
ქიმიკოსისათვის ბორნისა და ოპენჰეიმერის მიახლოებას აქვს განსაკუთრებული მნიშვნელობა. რადგანაც ამ მიდგომის ფარგლებში მოლეკულური სტრუქტურის ისეთ პარამეტრებს, როგორიცაა: ქიმიური ბმის სიგრძე, კუთხვები ქიმიურ ბმებს შორის, სიმეტრია და სხვა, აქვს გარკვეული აზრი.

წყალბადისა და წყალბადმაგვარი ატომების ტალღური განტოლების ამოხსნა უფრო მოხერხებულია სფერულ კოორდინატებში. ასეთი მიდგომა გამართლებულია იმიტომაც, რომ ელექტრონულ ველს, რომელსაც

ქმნის ატომის ბირთვი, აქვს სფერული სიმეტრია. როგორც ვხედავთ, დეკარტისა და სფერულ კოორდინატებს შორის არის შემდეგი თანაფარდობა:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi; \quad z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$



ნახ. 2.01. სფერულ კოორდინატთა სისტემა.

$$dv = dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

სფერული კოორდინატების ცვალებადობის ზღვრები მოცემულია ქვემოთ:

$$0 \leq r \leq \infty; \quad 0 \leq \theta \leq \pi;$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

ტალღური განტოლება სფერულ კოორდინატებში წყალბადმაგვარი ატომისათვის ლებულობს შემდეგ სახეს:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} \left(E + \frac{Z e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (2.08)$$

(2.08) განტოლების ამოხსნა გაცილებით უფრო მარტივია, ვიდრე (2.07) განტოლების, რადგანაც მასში შემავალი წევრები დამოკიდებულია მხოლოდ r -ზე და θ და φ კუთხეებზე. $\psi(r, \theta, \varphi)$ ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ $R(r)$ და $YZ(\theta, \varphi)$ ფუნქციების ნამრავლის სახით:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) YZ(\theta, \varphi) \quad (2.09)$$

ფუნქციის ასეთი გამოსახულების საფუძველზე (2.08) განტოლების გარდაქმნით შეიძლება მივიღოთ ორი განტოლება. ერთ-ერთი მათგანი

დამოკიდებულია r -ზე და მეორე— θ და φ კუთხეებზე. შემდეგ შეიძლება $YZ(\theta, \varphi)$ ფუნქცია წარმოვადგინოთ $Y(\theta)$ და $Z(\varphi)$ ფუნქციების ნამრავლის სახით:

$$YZ(\theta, \varphi) = Y(\theta)Z(\varphi) \quad (2.10)$$

აქედან გამომდინარე ნათელია, რომ შეიძლება ერთი და იგივე ფუნქციის ნამრავლი წარმოვადგინოთ სხვადასხვა წესით. აქედან გამომდინარე ნათელია, რომ შეიძლება ერთი და იგივე ფუნქციის ნამრავლი წარმოვადგინოთ სხვადასხვა წესით. აქედან გამომდინარე ნათელია, რომ შეიძლება ერთი და იგივე ფუნქციის ნამრავლი წარმოვადგინოთ სხვადასხვა წესით.

$$Z(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\varphi} \quad (2.11)$$

სადაც

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (2.12)$$

$$Y(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (2.13)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \text{ და } P_l^{|m|}(\cos\theta) \text{ არის} \quad (2.14)$$

ლეჟანდრის მიერთებული პოლინომი.

x ცვლადის ლეჟანდრის პოლინომი გამოისახება განტოლებით:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l(x^2-1)^l}{dx^l} \quad (2.14.1)$$

$l = 0, 1, 2, \dots$; ჩვენს შემთხვევაში

$$x = \cos\theta \quad (2.14.2)$$

ლეჟანდრის მიერთებულ პოლინომს აქვს შემდეგი სახე:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}m} \cdot \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} \quad (2.14.3)$$

l და m წარმოადგენს ორბიტალურ და მაგნიტურ კვანტურ რიცხვებს.

$Z(\varphi)$ და $Y(\theta)$ ფუნქციები ცნობილია კუთხური (კუთხის) ან სფერული ტალღური ფუნქციების სახელწოდებით.

$R(r)$, ანუ რადიალური ტალღური ფუნქცია გამოისახება შემდეგნაირად:

$$R(r) = C e^{-\frac{r}{2a_0}} L_{n-1}^{l+1/2}(x), \quad \text{ქარქინევიჩი}$$

სადაც $x = \frac{2Z}{na_0} \cdot r$ და $L_{n-1}^{l+1/2}(x)$ არის ლაგერის მიერთებული პოლინომი.

x ცვლადის k ხარისხის ლაგერის პოლინომი გამოისახება ვანტონლებით:

$$L_k(x) = e^x \cdot \frac{d^k(x^k e^{-x})}{dx^k} \quad (2.15.1)$$

ლაგერის მიერთებული პოლინომი წარმოადგენს $L_k(x)$ -ის p რივის წარმოებულს:

$$L_k^p(x) = \frac{d^p L_k(x)}{dx^p} \quad (2.15.2)$$

განხილული სისტემის ენერგია გამოისახება ფორმულით:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{n^2 h^2}, \quad (2.16)$$

სადაც $n=1, 2, 3, \dots$, არის მთავარი კვანტური რიცხვი.

საბოლოო ჯამში ψ ტალღურ ფუნქციას აქვს შემდეგი სახე:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l(\theta) Z_m(\varphi), \quad (2.17)$$

ე. ი. ტალღური ფუნქციის მნიშვნელობა დამოკიდებულია არა მარტო კოორდინატებზე, არამედ აგრეთვე n , l და m კვანტურ რიცხვებზე.

l კვანტური რიცხვი განსაზღვრავს ელექტრონის ორბიტალურ მომენტს ან, უფრო ზუსტად რომ ვთქვათ, ამ მომენტის კვადრატი გადმოცემულია $l(l+1)$ ნამრავლით. m რიცხვი გამოისახავს ორბიტალური მომენტის პროექციას ნებისმიერად შერჩეულ დაკვანტვის ღერძზე. ერთელექტრონიანი ატომის ენერგია განისაზღვრება n მთავარი კვანტური რიცხვით.

ტალღური ფუნქციები ერთნაირი n მთავარი კვანტური რიცხვებით, ვთქვათ:

$$\psi_{200}, \psi_{210} \text{ და } \psi_{211} \quad (2.18)$$

ხასიათდება r -ზე დაახლოებით ერთნაირი დამოკიდებულებით და მათ შორის განსხვავება ძირითადად განპირობებულია კუთხური ტალღური ფუნქციებით.

უფრო დეტალურად რომ გავეცნოთ წყალბადმაგვარი ატომის
ტალღური ფუნქციებს, განვიხილოთ მათი გამოსახულებები სხვადასხვა
 n, l და m -ისათვის.

ცხრილი 2.01a

ნორმირებული რადიალური ტალღური ფუნქციები

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$

როგორც 2.01a ცხრილიდან ჩანს, ყველა რადიალური ტალღური
ფუნქცია დამოუკიდებელივ იმისა, თუ n და l კვანტური რიცხვებს
რომელ რიცხობრივ მნიშვნელობას უბასუხებს, ექსპონენციალურად
არის დამოკიდებული ვლექტრონისა და ბირთვის შორის მანძილზე, ე. ი.
ამ ფუნქციის რიცხობრივი მნიშვნელობა ძალიან სწრაფად კლებულობს
მანძილის გაზრდით.

ახლა განვიხილოთ კუთხური ტალღური ფუნქციები.

ცხრილი 2.01b

ნორმირებული კუთხური ტალღური ფუნქციები

l	m	$Y_{lm}(\theta)$	$Z_m(\varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	± 1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm i\varphi}$

იმის გამო, რომ კუთხური ფუნქციები $(YZ)_{1\pm 1}$, $(YZ)_{10}$ და სხვა არიან წარმოსახვითი, ხშირად იყენებენ კუთხური ფუნქციების წრფივ კომბინაციებს, რომლებიც უპასუხებენ ერთი და იგივე l -ს (ორბიტალურ კვანტურ რიცხვს).

ქართული

ბიბლიოქოლი

ცხრილი 2.02

წყალბადოვარი ატომების სრული ნამდვილი ტალღური ფუნქციები ატომური ერთეულებით

$n \ l \ m$ მდგომარეობა	$\Phi = RYZ$
1 0 0 1s	$\left(\frac{Z}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr}$
2 0 0 2s	$\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{Z^3}{2\pi}\right)^{1/2} (2 - Zr) e^{-\frac{Zr}{2}}$
2 1 ±1,0 2p	$\frac{1}{4} \left(\frac{Z^5}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{2}} r \cdot \sin\theta \cos\varphi$
2 1 1 2p _x	
2 1 -1 2p _y	
2 1 0 2p _z	$\frac{1}{4} \left(\frac{Z^5}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{2}} r \cdot \sin\theta \sin\varphi$
2 1 0 2p _z	$\frac{1}{4} \left(\frac{Z^5}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{2}} r \cos\theta$
3 0 0 3s	$\frac{1}{81} \cdot \left(\frac{Z^3}{3\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{3}} (27 - 18Zr + 2Z^2r^2)$
3 1 ±1,0 3p	$\frac{1}{81} \left(\frac{2Z^5}{\pi}\right)^{1/2} (6 - Zr) e^{-\frac{Zr}{3}} r \sin\theta \cos\varphi$
3 1 1 3p _x	
3 1 -1 3p _y	
3 1 0 3p _z	$\frac{1}{81} \left(\frac{2Z^5}{\pi}\right)^{1/2} (6 - Zr) e^{-\frac{Zr}{3}} r \sin\theta \sin\varphi$
3 1 0 3p _z	$\frac{1}{81} \left(\frac{2Z^5}{\pi}\right)^{1/2} (6 - Z^2r^2) e^{-\frac{Zr}{3}} \cos\theta$

n	l	m	მდგომარეობა	$\Phi = RYZ$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{1}{81} \left(\frac{Z^7}{6\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{3}} r^2 (3\cos^2\theta - 1)$ ქართული სინგულირთეტი
3	2	1	$3d_{xz}$	$\frac{1}{81} \left(\frac{2Z^7}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{3}} r^2 \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
3	2	-1	$3d_{yz}$	$\frac{1}{81} \left(\frac{2Z^7}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{3}} r^2 \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{81} \left(\frac{Z^7}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{3}} r^2 \sin^2\theta \cos 2\varphi$
3	2	-2	$3d_{xy}$	$\frac{1}{81} \left(\frac{Z^7}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{3}} r^2 \sin^2\theta \sin 2\varphi$

ასე, მაგალითად, თუ ავიღებთ $(YZ)_{11}$ და $(YZ)_{1-1}$ ფუნქციების ჯამს, გამრავლებულს $\sqrt{\frac{1}{2}}$ -ზე, მაშინ ეს სიდიდე ნამდვილი იქნება:

$$\sqrt{\frac{1}{2}} [(YZ)_{11} + (YZ)_{1-1}] = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin\theta \cos\varphi = P_x \quad (2.19)$$

მიღებული ფუნქცია აღინიშნება P_x -ით.

P_y ტალღური ფუნქცია გამოისახება (YZ) ფუნქციების შემდეგი წრფივი კომბინაციით:

$$P_y = -\frac{i}{\sqrt{2}} [(YZ)_{11} - (YZ)_{1-1}] = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin\theta \sin\varphi \quad (2.20)$$

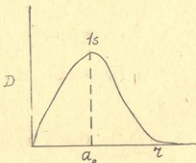
ანალოგიური გზით შეიძლება მივიღოთ d ფუნქციების გამოსახულებები ნამდვილი სიდიდეების სახით.

თუ განიხილება იზოლირებული ატომი, მაშინ შეიძლება როგორც ნამდვილი, ისე კომპლექსური ფუნქციების გამოყენება. მოლეკულების განხილვისათვის უფრო ხელსაყრელია ნამდვილი ტალღური ფუნქციები.

წყალბადმაგვარი ატომების სრული ნამდვილი ტალღური ფუნქციები მოცემულია 2.02 ცხრილში.

2. 1. 2. რადიალური ტალღური ფუნქციები და ელექტრონული ღრუბლის დახასიათება

რადიალური ტალღური ფუნქციების მანძილისაგან დამოკიდებულების გასარკვევად განვიხილოთ ნახ. 2.02, 2.03 მოცემული გრაფიკები. ნახაზებიდან ჩანს, რომ $R(r)$ სწრაფად კლებულობს მანძილის ზრდით.



ნახ. 2.02. D სიდიდის დამოკიდებულება ელექტრონისა და ბირთვის შორის მანძილისაგან წყალბადის ატომის $1s$ მდგომარეობისათვის. a_0 -ით აღნიშნულია წყალბადის ატომის პირველი წრიული ორბიტის რადიუსი.

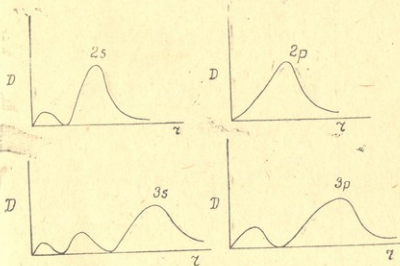
წერტილების რიცხვი, რომლებსათვის ფუნქცია ღებულობს ნულოვან მნიშვნელობას (საკვანძო წერტილები), დამოკიდებულია n და l კვანტურ რიცხვებზე. საკვანძო წერტილების სრული რაოდენობა არის $(n-1)$ -ის ტოლი და ფუნქციის რადიალურ ნაწილზე მოდის საკვანძო წერტილების $(n-l-1)$ რიცხვი. აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ ბირთვთან ელექტრონის ყოფნის ალბათობა განსხვავებულია ნულისაგან მხოლოდ S -ორბიტალისათვის.

ელექტრონული ღრუბლის სიმკვრივის მანძილისაგან დამოკიდებულების დასახასიათებლად გამოვსახოთ ელექტრონის მოხვედრის ალბათობა სფერულ შრეში, რომელიც შემოსაზღვრულია r და $(r+dr)$ რადიუსების მქონე სფეროებით. ასეთი სფერული შრის მოცულობა უდრის $4\pi r^2 dr$ და მასში ელექტრონის მოხვედრის ალბათობის პროპორციული D სიდიდე გამოისახება ნაშროვით:

$$D = R^2(r) \cdot r^2 \quad (2.21)$$

ამ სიდიდის დამოკიდებულება r -ზე აგვიწერს ელექტრონული ღრუბლის რადიალურ განაწილებას ატომის ბირთვის ირგვლივ. ნახაზებზე მოცემულია $R^2(r) \cdot r^2$ სიდიდის r -ზე დამოკიდებულების გრაფიკები

სხვადასხვა n და l კვანტური რიცხვების შემთხვევაში. თუ დავაღწიოთ დავევლებოთ მოცემულ გრაფიკებს, მაშინ პირველ რიგში, უნდა აღვნიშნოთ, რომ 2.02 ნახაზზე მოცემულია მრუდი ($n=1; l=0$), რომელიც საც მაქსიმუმი აქვს ბორის თეორიით გამოთვლილი წყალბადის ატომის პირველი წრიული ორბიტის რადიუსის ტოლ a_0 მანძილზე. ამ გრაფიკზე ნაჩვენებია, რომ ელექტრონის ყოფნა წალბადის ატომის



ნახ. 2.03. D სიდიდის დამოკიდებულება ელექტრონისა და ბირთვშორის მანძილისაგან 2s, 2p და 3s, 3p მდგომარეობისათვის

ძირითადი მდგომარეობისათვის ყველაზე სააღბათოა a_0 -თან, მაგრამ არ არის გამორიცხული ელექტრონის არსებობა ბირთვისაგან a_0 -თან შედარებით უფრო ახლოს ან უფრო შორს მანძილებზე.

თუ გადავალთ შემდეგ ენერგეტიკულ დონეზე $n=2$, მაშინ ვხვდებით აღბათობის ორ მრუდს $n=2, l=0$ (2s მდგომარეობა) და $n=2, l=1$ (2p მდგომარეობა). ამ მრუდების შედარება გვიჩვენებს, რომ შით შორის დიდი განსხვავება არ არის, თუმცა 2S ელექტრონული დრუბლისათვის დამახასიათებელია ერთი სუსტად და მეორე უფრო მკვეთრად გამოსახული მაქსიმუმები, მაშინ, როდესაც 2p მდგომარეობის შესაბამისი მრუდი ხასიათდება ერთი მაქსიმუმით. დაახლოებით

ორბიტალის აღნიშვნა	YZ	უკრაინული ზიგ-ლირუსიკა
s	$(YZ)_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
p_z	$(YZ)_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	
p_x	$\sqrt{\frac{1}{2}} [(YZ)_{11} + (YZ)_{1-1}] = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	
p_y	$-\frac{i}{\sqrt{2}} [(YZ)_{11} - (YZ)_{1-1}] = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	
d_{xz}	$\sqrt{\frac{1}{2}} [(YZ)_{21} + (YZ)_{2-1}] = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$	
d_{xy}	$-\frac{i}{\sqrt{2}} [(YZ)_{22} - (YZ)_{2-2}] = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	
d_{yz}	$-\frac{i}{\sqrt{2}} [(YZ)_{21} - (YZ)_{2-1}] = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$	
$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} [(YZ)_{22} + (YZ)_{2-2}] = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	
d_{z^2}	$(YZ)_{20} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	

ასეთივე სურათი დაშახასიათებელია $3s$ და $3p$ მდგომარეობებისათვის. აქედან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ერთნაირი მთავარი კვანტური რიცხვის შემთხვევაში შესაბამისი s და p ორბიტალები ხასიათდება r -ზე დაახლოებით ერთნაირი დამოკიდებულებით. როგორც ჩანს, მათ შორის განსხვავება შეპირობებულია, ძირითადად, კუთხვებისაგან დამოკიდებულებით.



2.03 ცხრილში მოცემულია ნორმირებული სრული სფერული (კუთხური) ფუნქციები.

განვიხილოთ უფრო დეტალურად, თუ როგორია ატომური ორბიტალების კუთხეებისაგან დამოკიდებულება.

როგორც ირკვევა ტალღური ფუნქციები $n=1, l=0$ და $n=2, l=0$ ($1s, 2s$ და საერთოდ, ns მდგომარეობები) არ არის დამოკიდებული კუთხეზე და მათ შესაბამის ელექტრონულ ღრუბლებს აქვს სფერული სიმეტრია. ტალღური ფუნქციები, რომლებიც უბასუხებს $l=1$, წარმოადგენს p ფუნქციას. განსხვავება მათ შორის შეპირობებულია იმით, რომ p_x ფუნქციისათვის დამახასიათებელი ელექტრონული ღრუბელი თავმოყრდილია x ღერძის გარშემო, ხოლო p_y და p_x ფუნქციების შესაბამისი ღრუბლები თავმოყრილია შესაბამისად y და x ღერძების ირგვლივ.

საერთოდ, ყველა ელექტრონული ღრუბლები სივრცეშია განფენილი. მათ ფორმაზე შეიძლება ინფორმაცია ვიქონიოთ გარკვეული კრილების განხილვისას. მაგალითისათვის წარმოვადგინოთ $2p_x$ ორბიტალის კრილი xy სიბრტყეში, მაშინ $\Theta=90^\circ$ და ψ_{2p_x} ფუნქცია და მისი კვადრატი ტოლი იქნება:

$$\psi_{2p_x} = \psi(r) \cos \varphi$$

$$\psi_{2p_x}^2 = \psi(r)^2 \cos^2 \varphi$$

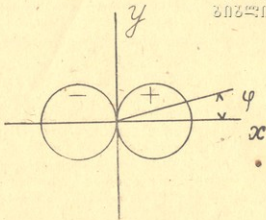
თუ პირობით მივიჩნევთ $\psi(r)=1$, მაშინ ψ_{2p_x} და $\psi_{2p_x}^2$ იქნება დამოკიდებული $\cos \varphi$ და $\cos^2 \varphi$. 2.04 და 2.05 ნახ.-ზე მოცემულია ψ_{2p_x} -ს და $\psi_{2p_x}^2$ -ს პოლარული გრაფიკები:

ψ_{2p_x} და $\psi_{2p_x}^2$ კრილებს აქვს ანალოგიური ფორმა (იხ. ნახ. 2.06). S და p ელექტრონული ღრუბლების გარდა ჩვენთვის ცნობილია d და f ღრუბლები. კერძოდ, არის d ელექტრონული ღრუბლის 5 სახე ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) და f ღრუბლის 7 სახე.

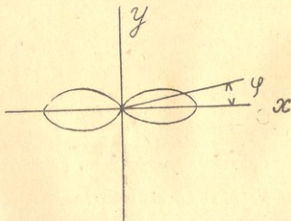
d ღრუბლების კრილების გრაფიკული გამოსახულება მოცემულია 2.07 ნახაზზე. ელექტრონული ღრუბლების გამოსახულებებში, რომლებიც წარმოდგენილია ნახაზებზე, თავმოყრილია მთლიანი ელექტრონული სიმკვრივის დაახლოებით 90%. ერთ-ერთი d ღრუბლის

გრაფიკული გამოსახულება წააგავს p ორბიტალებს გამოსახულებას.
 d_2 : ელექტრონულ ღრუბელს აქვს კრილში რეიანის ფორმა. აქ ელექ-

ქრონოსული
 ბიზლიჩისეკა

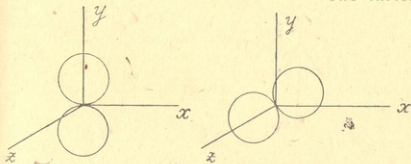


ნახ. 2.04. ψ_{2px} -ის ტალღური ფუნქციის პოლარული გრაფიკი.
 ψ_{2px} -ის კრილი xy სიბრტყეში.



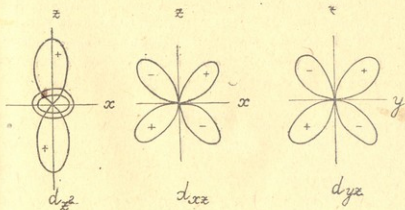
ნახ. 2.05. ψ_{2px} -ის პოლარული გრაფიკი. ψ_{2px} -ის კრილი xy
 სიბრტყეში.

ქტრონული ღრუბელი ძირითადად, თავმოყრილია z ღერძის ირგვლივ. დაახლოებით ასეთივე ღრუბლის განაწილება აქვს p_z ტალღურ ფუნქციას. მართალია, აქ შეიმჩნევა განსხვავება, იმიტომ, რომ d_{xy} ფუნქციის გიგლიორთეკა



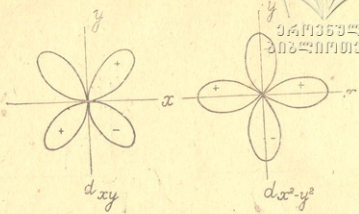
ნახ. 206. p_{2py} -ის და p_{2pz} -ის პოლარული გრაფიკები.

ციას კიდევ ახასიათებს დამატებითი ელექტრონული ღრუბელი, რომელსაც ზოლის ფორმა აქვს. რაც შეეხება, d_{xy} , d_{xz} და d_{yz} ღრუბლებს, აქ კრილში ორი რვიანის ფორმის ელექტრონული ღრუბელი



ნახ. 2.07 d -ელექტრონული ღრუბლების გრაფიკები.

მოთავსებულია $x-y$, $x-z$ და $y-z$ ღერძებს შორის. f ტალღური ფუნქციების თვალსაჩინო წარმოდგენა უფრო ძნელია.



ნახ. 2.08. d -ელექტრონული ღრუბლების გრაფიკები

ყველაზე მნიშვნელოვანი დასკვნა, რომელიც ელექტრონული ღრუბლების გეომეტრიული დახასიათებიდან უნდა გამოვიტანოთ არის ის, რომ ელექტრონულ ღრუბლებს (s ღრუბლების გარდა) აქვს სივრცეში მიმართული ხასიათი.

თუ დავაკვირდებით მოცემულ ნახაზებს, შევამჩნევთ, რომ ორბიტალების ნაწილებს აქვს $+$ და $-$ ნიშნები. ამ ნიშნების არსებობა გამოწვეულია იმით, რომ სივრცის გარკვეულ ადგილას ფუნქცია არის დადებითი ან უარყოფითი. ეს ადვილად გასაგები გახდება, თუ p და d ტალღურ ფუნქციებს გამოვსახავთ შემდეგნაირად:

$$p_x = x f(r) \tag{2.22a}$$

$$p_y = y f(r) \tag{2.22b}$$

$$p_z = z f(r) \tag{2.22c}$$

$$d_{xy} = c_1 xy \varphi(r) \tag{2.22d}$$

$$d_{x^2} = c_2 x^2 \varphi(r) \tag{2.22e}$$

$$d_{yz} = c_3 yz \varphi(r) \tag{2.22f}$$

$$d_{z^2} = c_4(2z^2 - x^2 - y^2)\varphi(r) = c_4(3z^2 - r^2)\varphi(r)$$

$$d_{x^2-y^2} = c_5(x^2 - y^2)\varphi(r)$$



მოცემული ფორმლებიდან ადვილად შეიძლება დაემატოს, რომ, მაგალითად, p_x ტალღური ფუნქცია იქნება დადებითი სივრცის წილში, სადაც x -კოორდინანტი დადებითია, უარყოფითი იქნება, სადაც x -ის მნიშვნელობა არის უარყოფითი და ა. შ. d ფუნქციებისათვის მიღებულ უნდა იქნეს მხედველობაში x , y და z კოორდინანტების მნიშვნელობები და ნიშნები. d_{xy} ფუნქციის ნიშანი დადებითია x და y დადებითი მნიშვნელობების დროს და აგრეთვე დადებითია, როდესაც x და y კოორდინანტებს აქვს უარყოფითი მნიშვნელობა.

2.03 ცხრილიდან აგრეთვე ჩანს, რომ s კუთხური ტალღური ფუნქციის მაქსიმალური მნიშვნელობა უდრის 1-ს*, მაშინ, როდესაც p_x, p_y, p_z ფუნქციების მაქსიმალური მნიშვნელობები უდრის $\sqrt{3}$. ფუნქციების შესაბამისი ელექტრონული ღრუბლების ასეთი თავისებურება იმით არის შეპირობებული, რომ s ღრუბელი უფრო მეტად არის განფენილი სივრცეში, მაშინ, როდესაც p ღრუბელი კონცენტრირებულია ერთ-ერთი ღერძის გარშემო.

ჩვენ აღრე უკვე აღვნიშნეთ, რომ კვანტური ქიმიისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ორთოგონალურ ფუნქციებს, ამასთან, ხაზი უნდა გაესვას იმას, რომ მოცემული p_x, p_y და p_z ტალღური ფუნქციები ორთოგონალურია ერთმანეთის მიმართ. ეს თვისება კარგად ჩანს ამ ფუნქციების გეომეტრიული სახიდანაც. მართლაც, ისინი თავმოყრილია x, y და z ღერძებზე და მათი ღრუბლების სივრცეში გადაფარვის ადგილი არ აქვს.

2.03 ცხრილში მოცემული $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}$ და $p_{x^2-y^2}$ ფუნქციები აგრეთვე ურთიერთორთოგონალურია, რაც ირკვევა მათი გეომეტრიული გამოსახულებიდან. d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} განლაგებულია შესაბამისად xy, xz და yz კოორდინანტთა ღერძებს შორის, ხოლო d_{z^2} და $p_{x^2-y^2}$ ღრუბლები ღერძისა და x, y ღერძების ირგვლივ (იხ. ნახ. 2.07, 2.08).

გ ა დ ა ფ ა რ ვ ის კ რ ი ტ ე რ ი უ მ ი. ქიმიური ბმის სიმტკიცის ვან.

* აქ ნაგულისხმევაა, რომ $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ არის პირობითად მიღებული ერთის



მსაზღვრელი მაქსიმალური გადაფარვის კრიტერიუმში პირველად ჩამოაყალიბა ლ. პოლინგმა. ამ კრიტერიუმის თანახმად კვანძოვანი ტია ატომური ტალღური ფუნქციების კუთხური ნაწილების შეფარება, მით უფრო დიდია ბმის სიმტკიცე.

შემდგომში ამ კრიტერიუმის შემოწმებით გაირკვა, რომ პოლინგის მიდგომა არ არის სრულყოფილი, რადგანაც ის არ ითვალისწინებს ტალღური ფუნქციების რადიალური ნაწილების გადაფარვას.

რ. მლიკენის მიხედვით, ტალღური ფუნქციების გადაფარვის გამოთვლის დროს, მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული ტალღური ფუნქციის როგორც კუთხური, ისე რადიალური ნაწილები, მაშინ მაქსიმალური გადაფარვის კრიტერიუმში უფრო მეტად მართლდება.

2.1.3.2. f - ტალღური ფუნქციები

p-, *d*- და *f*-ორბლებს გარკვეული გეომეტრიული ფორმით დახასიათება შესაძლებელია მხოლოდ მათი შესაბამისი ტალღური ფუნქციების წრფივი კომბინაციების საფუძველზე, რომლებიც ნამდვილ სიდიდეებს წარმოადგენენ. მაგრამ აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ფუნქციების ნამდვილი წრფივი კომბინაციების შედგენა ნებისმიერია. აქედან ჩანს ელექტრონების ორბლების სივრცული გამოსახულებით დახასიათების პირობითობა.

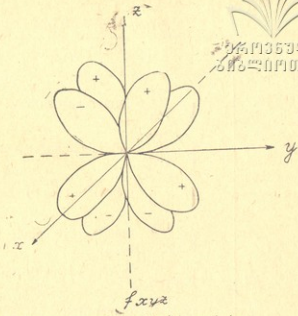
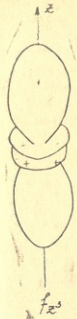
რაც შეეხება *f* ტალღურ ფუნქციებს, ჩვენ გვხვდება ამ ფუნქციების $2l+1 = 2 \cdot 3 + 1 = 7$ სახე. შეიძლება შეიღი *f*-ტალღური ფუნქციიდან შევადგინოთ 7 ნამდვილი *f*-ტალღური ფუნქციების კუთხური ნაკრები. კუთხური *f*-ტალღური ფუნქციები უმეტესად გამოიყენება კოორდინაციული ნაერთების დასახასიათებლად, სადაც ლიგანდები ცენტრალური ატომის ირგვლივ ქმნის კუთხურ გარემოცვას.

2.04 ცხრილში მოცემულია *f*-ტალღური ფუნქციების ორთონორმირებული კუთხური ნაწილების მნიშვნელობები. არის აგრეთვე ცნობილი—ტალღური ფუნქციების ორთონორმირებული დაბალსიმეტრიული ნაკრები, რომელიც უპირატესად გამოიყენებულია ლიგანდების უფრო ნაკლებად სიმეტრიული (კუბურთან შედარებით) გარემოცვის შემთხვევაში.

ნახ. 2.08a მოცემულია f_{z^3} და f_{xy^2} შესაბამისი ტალღური ფუნქციების კუთხური ნაწილების გრაფიკები.



ქართული
ენციკლოპედია



ნახ 2.08a f_z^3 და f_{xyz} ტალღური ფუნქციების კუთხური ნაწილების გრაფიკები.

2. 1. 3. 3. ატომური ორბიტალების სიმეტრიულობა

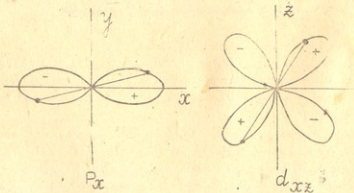
შეჩერდეთ ატომური ორბიტალების სიმეტრიის თვისებებზე. დავიწყეთ s-ორბიტალების განხილვიდან. ადრე ჩვენ უკვე აღვნიშნეთ, რომ ამ ორბიტალებს ახასიათებს სფერული სიმეტრიის თვისებები. ეს ნიშნავს იმას, რომ მათთვის დამახასიათებელია ნებისმიერი დასაშვები სიმეტრიულობა.

განსხვავებულია p_x ორბიტალის თვისებები. როგორც 2.09 ნახაზიდან ჩანს, ამ ორბიტალს აქვს კვანძი კოორდინატების სათავეში (yz სიბრტყეში). თუ ორბიტალის რომელიმე წერტილს მარჯვენა ნაწილიდან გადავიტანთ მარცხენა ნაწილში საკვანძო წერტილის გავლით, მაშინ მივიღებთ ეკვივალენტურ წერტილს, რომლის ნიშანი შეიცვლება. ე. ი. განხილულ შემთხვევაში რომელიმე წერტილზე სიმეტრიის ოპე-

აღნიშვნა

შენიშვნელობა \mathbb{R}^3 სივრცეში

$f x^3$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cdot \sin\theta \cos\varphi (5\sin^2\theta \cos^2\varphi - 3)$
$f y^3$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cdot \sin\theta \sin\varphi (5\sin^2\theta \sin^2\varphi - 3)$
$f z^3$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cdot (5\cos^2\theta - 3\cos\theta)$
$f xy^2$	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \cdot \sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin^2\varphi$
$f x(z^2 - y^2)$	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \cdot \sin\theta \cos\varphi (\cos^2\theta - \sin^2\theta \cdot \sin^2\varphi)$
$f y(z^2 - x^2)$	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \cdot \sin\theta \sin\varphi (\cos^2\theta - \sin^2\theta \cdot \cos^2\varphi)$
$f z(x^2 - y^2)$	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \sin^2\theta \cdot \cos^2\theta \cdot \cos^2\varphi$



ნახ. 2.09. ანტი-სიმეტრიული ფუნქციის P_x -ის და სიმეტრიული ფუნქციის d_{xz} -ის კუბური ნაწილების გრაფიკები.

რაციის შესრულების დროს ჩვენ ვღებულობთ წერტილს, რომელსაც აქვს იგივე ამნიშვნელობა, მაგრამ საწინააღმდეგო ნიშანი. აქ წერტილს არის ანტისიმეტრიული ჩატარებული ოპერაციის მიმართ. სამაგიეროდ, d_{zx} ორბიტალის სიმეტრიის განხილვა გვიჩვენებს, რომ მისი წერტილების გადატანა ერთი მხარეიდან მეორე მხარეზე საკვანძო წერტილებს გავლით იძლევა ეკვივალენტურ წერტილს იმავე ნიშნით, d_{zx} ორბიტალის სიმეტრიულობაზე ლაპარაკობს.

ორბიტალების სიმეტრიულობის განხილვის დროს უნდა ხაზი გავსვას იმას, რომ ორბიტალის სიმეტრიულობა ან ანტისიმეტრიულობა არსებითად, დამოკიდებულია ჩატარებული ოპერაციის ხასიათზე. ასე, მაგალითად, p_x ორბიტალი ანტისიმეტრიულია z და y ღერძების მობრუნების მიმართ და სიმეტრიულია x ღერძის მობრუნების მიმართ და ა. შ.

2. 1. 4. ელექტრონული სიმკვრივე მრავალელექტრონიან ატომში

რანაირია ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება რეალურ ატომში? ამ კითხვაზე პასუხს იძლევა პ. უნზოლდის მიერ მოცემული თეორემა, რომლის თანახმად, გარკვეულ n -ისა და l -ის, მაგრამ განსხვავებული m -ის მქონე ორბიტალების ერთობლიობის სრულ დასახლებას აქვს სფერული სიმეტრია. ამავე დროს, თითოეულ ატომურ ორბიტალს შეიძლება ჰქონდეს ღერძული სიმეტრია. ე. ი. აუცილებელია განვასხვავოთ ერთეული ელექტრონის სიმკვრივის განაწილება იმ მუხტის სიმკვრივის განაწილებისაგან, რომელიც უპასუხებს მრავალელექტრონულ ელექტრონულ n, l სისტემას.

საკითხის უფრო სრულად გაგებისათვის მოვიყვანთ აზოტის ატომის მაგალითს, რომელსაც გარე გარსში სამი $2p$ ელექტრონი გააჩნია. როგორც ცნობილია, ეს ელექტრონები დახასიათებულია ψ_{2px}, ψ_{2py} და ψ_{2pz} ტალღური ფუნქციებით. ამ სამი ელექტრონის შესაბამისი მუხტის განაწილება ხასიათდება ტალღური ფუნქციების კუთხური ნაწილების კვადრატების ჯამით:

$$\begin{aligned} \cos^2\varphi \cdot \sin^2\theta + \sin^2\varphi \cdot \sin^2\theta + \cos^2\theta &= \\ = \sin^2\theta(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi) + \cos^2\theta &= 1 \end{aligned}$$

როგორც ჩანს, ამ ჯამის სიდიდე არ არის დამოკიდებული φ და θ კუთხეებზე და აქედან გამომდინარე, მუხტის განაწილება უნდა იყოს სფერულად სიმეტრიული.

ამასთან, მიზანშეწონილია აღენიშნოთ, რომ C_2 ნახევრბადის ატომის sp^3 ჰიბრიდიზე ული ორბიტალები აგრეთვე ქმნიან ელექტრონული მუხტის სფერულად სიმეტრიულ განაწილებას.

2. 1. 5. ფიზიკური სიდიდის საშუალო მნიშვნელობა

ვთქვათ, რომ სისტემა აღიწერება ψ ტალღური ფუნქციით, მაშინ ამ სისტემისათვის დამახასიათებელი ფიზიკური სიდიდის საშუალო მნიშვნელობა კვანტური მექანიკის თანახმად ზოგადად გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\lambda_0 = \int \psi^* \lambda \psi d\tau, \quad (2.23)$$

სადაც λ არის ფიზიკური სიდიდის შესაბამისი ოპერატორი. მაგალითისათვის გამოვთვალოთ საშუალო მანძილი, რომელიც არის წყალბადის ატომში ბირთვისა და ელექტრონს შორის. წყალბადის ატომის ტალღურ ფუნქციას ძირითად მდგომარეობაში აქვს შემდეგი სახე:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (2.24a)$$

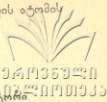
ჩავსვათ ψ -ს მნიშვნელობა (2.23) განტოლებაში და მივიღოთ მხედველობაში, რომ ამ შემთხვევაში λ ოპერატორი უდრის ატომის ბირთვსა და ელექტრონს შორის r მანძილს. მანძილის საშუალო მნიშვნელობა გამოისახება განტოლებით:

$$\begin{aligned} r_0 &= \int \psi(r) r \psi(r) d\tau = \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \cdot \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned} \quad (2.24b)$$

თუ გამოვითვლით (2.24b) განტოლებაში შემავალ ინტეგრალებს, მივიღებთ, რომ

$$r_0 = \frac{3}{2} a_0, \quad (2.24c)$$

ე. ი. რ არის ერთნახევარჯერ უფრო მეტი a_0 -ზე—წყალბადის ატომის წრიული ორბიტის რადიუსის სიდიდზე.



2. 2. მრავალელექტრონიანი ატომი

2. 2. 1. ელექტრონული სისტემის ენერჯიის ოპერატორი

— ჰამილტონიანი

მრავალელექტრონიანი სისტემის დახასიათებისათვის, რომელიც სტაციონარულ მდგომარეობაში იმყოფება, უნდა ამოიხსნას დროზე დამოუკიდებელი ტალღური განტოლება:

$$H\psi = E\psi$$

აქ H არის სრული ენერჯიის ოპერატორი, რომელიც აღრიცხავს: ელექტრონებისა და ბირთვის კინეტიკურ ენერჯიას, ელექტრონებსა და ბირთვს შორის ყველა შესაძლებელ ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას; აგრეთვე უნდა აღირიცხოს სპინ-სპინური, სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედება და გარე ელექტრული და მაგნიტური ველების გავლენა.

განსახილველი შემთხვევისათვის ψ გარკვეულად დამოკიდებულია დროზე, ელექტრონებისა და ბირთვების სივრცულ და სპინურ კოორდინატებზე.

უმეტეს შემთხვევაში რთული ამოცანის გადაწყვეტის ვადვილების მიზნით, ენერჯიის ოპერატორში აღრიცხავენ ყველაზე მნიშვნელოვან ე. წ. ელექტრონ-ბირთვულ ნაწილს და უგულვებელყოფენ სპინ-სპინურ, სპინ-ორბიტალურ ურთიერთქმედებებს და გარეშე ველების მოქმედებას.

ზემოაღნიშნული მიახლოების ფარგლებში ენერჯიის ოპერატორს ვქნება შემდეგი სახე:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_i} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.25)$$

პირველი წევრი აღრიცხავს ელექტრონებისა და ბირთვის კინეტიკურ ენერჯიას. კარგი მიახლოებისას შეიძლება არ მივიღოთ მხედველობაში ბირთვის კინეტიკური ენერჯია მისი სიმცირის გამო (ბირთვის მცირე სიჩქარე). მეორე წევრით დახასიათებულია ელექტრონებსა და ბირთვის

შორის შიზიდვით ურთიერთქმედება და მესამე წევრი შეჭირობებუ-
ლია ელექტრონ-ელექტრონული განზიდვით.

ერთელექტრონული მიახლოება, რომელიც უმეტესად არის გამოყე-
ნებული მრავალელექტრონიანი სისტემების აღსაწერად, გულისხმობს
იმას, რომ ცალკეულ ელექტრონს ახასიათებს გარკვეულ ენერგეტი-
კული მდგომარეობები, როგორც შედეგი მისი ურთიერთქმედების
დარჩენილი ელექტრონებისა და ბირთვის ველში. ამ „დამოუკიდებელ“
ელექტრონს ახასიათებს ტალღური ფუნქცია, რომელიც ცნობილია
ორბიტალის ან სპინ-ორბიტალის (დამოკიდებულია, როგორც სივრ-
ცულ, ისე სპინკოორდინატზე) სახელწოდებით.

2. 2. 2. ტალღური ფუნქცია

სისტემის ტალღური ფუნქციის შერჩევის დროს მხედველობაშია
მისაღები ის, რომ ელექტრონებს შორის განზიდვა უფრო მცირეა ბირ-
თვებთან მიზიდვით ურთიერთქმედებასთან შედარებით. ამ პირობებ-
ში მიახლოებით შეიძლება უგულვებელყვით განზიდვითი ურთიერ-
ქმედება და მრავალელექტრონიანი ატომის ტალღური ფუნქცია გამო-
ვსახოთ ცალკეული ელექტრონების ტალღური ფუნქციების ნამრავლით

$$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3)\dots \quad (2.26)$$

ტალღური ფუნქციის (2.26) წარმოდგენა გულისხმობს ელექტრო-
ნების მოძრაობის დამოუკიდებლობას და იძლევა საშუალებას დაეხა-
სიათოთ მრავალელექტრონიანი ატომი წყალბადმაგვარი ატომების ანა-
ლოგიურად. მაგრამ უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ასეთი მიდგომით
ჩვენ ვერ მივიღებთ ტალღური განტოლების ამოხსნის ზუსტ შედეგს.

2. 2. 3. სისტემის ენერჯია

(2.26) ფუნქციის გამოყენებით სისტემის ენერჯიის გამოთვლის
დროს მივიღებთ შემდეგ გამოსახულებას:

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{j=1}^n I_{ij} \quad (2.27)$$

სადაც H_i არის ე. წ. ჩონჩხური და I_{ij} კულონური ინტეგრალები:

$$H_i = \int \psi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \psi_i(i) d\tau_i \quad (2.28a)$$

$$I_{ij} = e^2 \iint \psi_i^2(i) r_{ij}^{-1} \psi_j^2(j) d\tau_i d\tau_j \quad (2.28b)$$

H_i აღრიცხავს i -ური ელექტრონის კინეტიკურ და აბრტონის ენერჯიას და ბირთვის მიზიდვით განპირობებულ ენერჯიებს. I_{ij} გამოსახავს i და j ელექტრონებს შორის განზიდვას. ψ_i საძიებელი ფუნქციებში მიიღება ენერჯიის მინიმუმის პირობიდან.

2. 2. 4. დ. პარტრის მეთოდი

მრავალელექტრონიანი ატომური სისტემის დახასიათების ზემოაღნიშნული მიდგომა განვითარებულ იქნა ინგლისელი მეცნიერის დუგლას პარტრის მიერ (1927 წ.), რომელმაც ჩამოაყალიბა მრავალელექტრონიანი მიახლოება. მან აგრეთვე გამოიყვანა შესაბამისი ტალღური განტოლებების სისტემა:

$$\left\{ \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right) \right\} \psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i), \quad (2.29)$$

სადაც ε_i და $\psi_i(i)$ არის i -ური ღონის შესაბამისი ენერჯია და ტალღური ფუნქცია.

(2.29) განტოლებაში შემავალ ენერჯიის ოპერატორში პოტენციური ენერჯიის ნაწილში აღრიცხულია i -ური ელექტრონის ურთიერთქმედება დანარჩენი ელექტრონების ელექტროსტატიკური ველის პოტენციალთან:

$$V(r_i) = e^2 \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \quad (2.30)$$

საერთოდ, i ელექტრონის პოტენციური ენერჯია $+Ze$ ბირთვისა და n ელექტრონების ველში გამოისახება შემდეგი განტოლებით (ბირთვი მოთავსებულია კოორდინატთა სათავეში):

$$V_i(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.31)$$

სადაც r_1, r_2, \dots, r_n არის $1, 2, \dots, n$ ელექტრონების რადიუს-ვექტორები. პოტენციური ენერჯიის ოპერატორის ორელექტრონულ ნაწილზე შეიძლება ვავამარტივოთ, თუ წარმოვიდგენთ, რომ i -ურ ელექტრონზე მოქმედებს დანარჩენი ელექტრონების გასაშუალებული პოტენციალი, თუ ამ პოტენციალის გასაშუალებლას მოვახდენთ სივრცეში, შეიძლება მივიღოთ სფერული სიმეტრიის მქონე პოტენციალი. (2.29) განტოლების ამოხსნით მივიღებთ ტალღურ ფუნქციებს ისეთივე ფორმით, როგორც ეს მიღებულია წყალბადის და წყალბადმაგვარი ატომებისათვის.

(2.30) განტოლებით $V(r_i)$ სიდიდის გამოთვლა შოითხოვს (2.26) ტალღურ ფუნქციაში შემავალი ცალკეული ფუნქციების ცოდნას. როგორც წესს, დასაწყისში იყენებენ უმარტივეს ფუნქციებს და ამის საფუძველზე გამოითვლიან დ. ჰარტრის განტოლებებში შემავალი სიდიდეების მიახლოებით მნიშვნელობებს. ამის შემდეგ მოიძებნება ფუნქციებისა და ენერჯიების უფრო ზუსტი მნიშვნელობები. ასეთი გამოთვლები ტარდება მანამდე, სანამ ადგილი არ ექნება გამოსათვლელი სიდიდეების განმეორებადობას. დ. ჰარტრის მიერ შექმნილი მიდგომა ცნობილია თვითშეთანხმებული ველის მეთოდის სახელწოდებით.

ცალკეული ორბიტალური ენერჯიები გამოისახება ჩონჩხური და კულონური ინტეგრალების საშუალებით:

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{i \neq j}^n \sum_{l=1}^n I_{ij} \quad (2.32)$$

სრული ენერჯია შეიძლება გამოვსახოთ (2.27) განტოლებიდან განსხვავებული სახითაც:

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n I_{ij} \quad (2.33)$$

2. 2. 5. ვ. ჰაულის აკრძალვის პრინციპი

ატომის ელემენტურ-კვანტური თეორიიდან ცნობილია, რომ ელექტრონულ სისტემაში დაუშვებელია ერთნაირი კვანტური რიცხვების

მქონე თუნდაც ორი ელექტრონის არსებობაც კი. ვ. პაულის პრინციპის კვანტურ-მექანიკური ფორმულირება გულისხმობს იმას, რომ ელექტრონული სისტემისათვის სრული ტალღური ფუნქცია (ე. ი. ფუნქცია, რომელიც დამოკიდებულია სივრცულ და სპინურ კოორდინატებზე) აუცილებლად უნდა იყოს ანტისიმეტრიული.

სრული ტალღური ფუნქციის ანტისიმეტრიულობა ვლინდება ორი ელექტრონის გადანაცვლების (მიმოცვლის) მიმართ. აღსანიშნავია, რომ ვ. პაულის პრინციპი არ გამოდინარეობს კვანტური მექანიკის ძირითადი კანონებიდან, არამედ წარმოადგენს ელექტრონულ სისტემებზე ექსპერიმენტული მონაცემების მნიშვნელოვან განზოგადებას.

2. 2. 6. სპინური ტალღური ფუნქციები

ელექტრონის სრული დახასიათებისათვის საჭიროა მისი „საკუთარი“ მექანიკური იმპულსის მომენტის აღრიცხვა, რომელიც სპინის სახელწოდებით არის ცნობილი.

სპინს არა აქვს კლასიკური ანალოგი. მისი ვაგება, როგორც ელექტრონის საკუთარი ლერძის მიმართ ბრუნვის შედეგისა, არ არის გამართლებული. სპინი არის ელექტრონის თანდაყოლილი თვისება, რომელიც ინგლისელი ფიზიკოსის პოლ დირაკის რელატივისტური თეორიიდან გამომდინარეობს. ელექტრონის საკუთარი იმპულსის მომენტის კვადრატი გამოისახება განტოლებით:

$$p_s^2 = s(s+1)\hbar^2, \quad (2.34)$$

სადაც s არის სპინური კვანტური რიცხვი, რომელიც უდრის $\frac{1}{2}$.

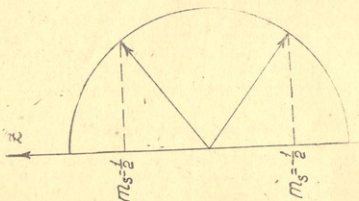
აქედან გამომდინარე, P_s -ს აქვს შემდეგი მნიშვნელობა:

$$P_s = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (2.35)$$

თუ ელექტრონი მოთავსებულია ველში (ე. ი. სივრცეში არის გამოყოფილი დაკვანტვის ლერძი), მაშინ საკუთარი იმპულსის მომენტს ექნება მხოლოდ ორი პროექცია:

$$m_s(+)=\frac{1}{2} \text{ და } m_s(-)=-\frac{1}{2} \quad (\hbar \text{ ერთეულებით}) \quad (2.36)$$

სპინურ ტალღურ ფუნქციებს აღნიშნავენ ბერძნული α და β ასოებით. α და β გადმოგვცემს იმის ალბათობას, რომ სპინის პროექციას მაგნიტური ველის ღერძზე შესაბამისად აქვს $+\frac{1}{2}\hbar$ და $-\frac{1}{2}\hbar$ მნიშვნელობა.



ნახ. 2.10. სპინური იმპულსის მომენტის პროექციები:

$$m_s(+)=\frac{1}{2}\hbar \text{ და } m_s(-)=-\frac{1}{2}\hbar.$$

α და β სპინური ფუნქციები წარმოადგენენ ორთონორმირებულ ფუნქციებს, ე. ი. მათთვის შეიძლება დაიწეროს შემდეგი განტოლებები:

$$\int \alpha^2 ds = 1; \quad \int \beta^2 ds = 1; \quad \int \alpha \beta ds = 0 \quad (2.37)$$

2. 2. 7. მრავალელექტრონიანი სისტემის სრული ტალღური ფუნქციები

როგორც აღვნიშნეთ, მრავალელექტრონიან ატომურ სისტემაში ელექტრონებს შორის ურთიერთქმედება გაცილებით უფრო სუსტია ელექტრონულ-ბირთვულ ურთიერთქმედებასთან შედარებით. ამის გამო, შეიძლება მიახლოებით დავეუშვათ, რომ ელექტრონების მოძრაობა დამოუკიდებელია ერთმანეთისაგან და წარმოვადგინოთ სისტემის ტალღური ფუნქცია ცალკეული ელექტრონების ტალღური ფუნქციების ნამრავლის სახით:

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3)\dots$$

(2.38)

მრავალელექტრონიანი სისტემის სპინური ტალღური ფუნქცია (2.38) ანალოგიურად შეიძლება გამოვსახოთ ცალკეული ელექტრონების სპინური ფუნქციების ნამრავლით:

$$S = S_1, S_2, S_3, \dots \quad (2.39)$$

ასეთივე შიდაგომა შეიძლება გავავრცელოთ სრული ტალღური ფუნქციის განსაზღვრის დროსაც:

$$\Phi = \psi \cdot S \quad (2.40)$$

სრული ტალღური ფუნქციის (2.40) სახით წარმოდგენა იმას ნიშნავს, რომ კოორდინატული და სპინური დახასიათება ერთმანეთისაგან დამოუკიდებელია. სიმარტივისათვის ზოგიერთი მნიშვნელოვანი საკითხის გასარკვევად მრავალელექტრონიანი სისტემის მაგალითად განვიხილოთ ორელექტრონიანი ატომი. ამ შემთხვევაში ორელექტრონიანი ატომის ტალღური ფუნქციის კერძო სახე გამოისახება განტოლებით:

$$\Phi_1 = \Phi_1(1)\Phi_2(2), \quad (2.41)$$

სადაც $\Phi_1(1)$ და $\Phi_2(2)$ პირველი და მეორე ელექტრონების სპინ-ორბიტალებია. ელექტრონების განურჩევლობის გამო სისტემის ტალღური ფუნქციად (2.41) გარდა უნდა ჩაითვალოს აგრეთვე შემდეგი ტალღური ფუნქცია:

$$\Phi_2 = \Phi_1(2)\Phi_2(1) \quad (2.42)$$

აქ (2.41) ფუნქციასთან შედარებით პირველი ელექტრონი მოთავსებულია მეორე ელექტრონის ადგილზე და მეორე ელექტრონი — პირველი ელექტრონის ადგილზე.

ტალღური ფუნქციის ზოგადი ფორმა უნდა მივიღოთ (2.41) და (2.42) ფუნქციების ჯამის ან სხვაობის სახით:

$$\Phi_+ = \Phi_1 + \Phi_2 \quad (2.43)$$

$$\Phi_- = \Phi_1 - \Phi_2 \quad (2.44)$$

Φ_+ წარმოადგენს სიმეტრიულ და Φ_- ანტისიმეტრიულ ტალღურ ფუნქციას. პირველი მათგანი არ იცვლის ნიშანს, მეორე იცვლის 1 და 2 ელექტრონების ადგილმდებარეობის შეცვლის დროს.

პაულის პრინციპს უპასუხებს Φ_A ანტისიმეტრიული ტალღური ფუნქცია, რომელიც შეიძლება გამოვსახოთ (2.45) დეტერმინანტის საშუალებით:

$$\Phi_A = \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_1(2) \\ \Phi_2(1) & \Phi_2(2) \end{vmatrix} \quad \begin{matrix} \text{ერჩევნული} \\ \text{ბიკომპონენტი} \end{matrix} \quad (2.45)$$

მართლაც, თუ ამოვხსნით (2.45) დეტერმინანტს, მაშინ მივიღებთ, რომ Φ_A ტოლი იქნება;


$$\Phi_A = \Phi_1(1)\Phi_2(2) - \Phi_1(2)\Phi_2(1)$$

ჯონ სლეტერის წინადადებით n -ელექტრონული სისტემის ანტი-სიმეტრიული ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ n -ური რიგის დეტერმინანტის საშუალებით. თუ ცალკეული ელექტრონების ტალღური ფუნქციები (სპინ-ორბიტალები) ერთმანეთში იკრებიან, მაშინ შესაბამისი დეტერმინანტს ექნება (2.46) სახე:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\Phi_1(2) & \dots & \dots & \dots & \Phi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_n(1)\Phi_n(2) & \dots & \dots & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.46)$$

თუ მრავალელექტრონიან ტალღურ ფუნქციაში მოვახდენთ ორი ელექტრონის ადვილების მიმოცვლას, მაშინ ეს მოქმედება დეტერმინანტის ორი სვეტის მიმოცვლის ეკვივალენტური იქნება და შეიცვლება დეტერმინანტის ნიშანი. იმ შემთხვევაში, როდესაც ელექტრონების სისტემაში 2 ელექტრონს ექნება ერთნაირი კვანტური რიცხვი (ჩვენს პირობებში ორ ტალღურ ფუნქციას აქვს ერთნაირი ნომერი), მაშინ მათი შესაბამისი სტრიქონები დეტერმინანტში იქნება ერთმანეთის ტოლი. ასეთ შემთხვევაში, დეტერმინანტი იქნება ნულის ტოლი. ბჭედან კარგად ჩანს, რომ Φ ტალღური ფუნქცია გამოსახული (2.46) დეტერმინანტით საცხები უპასუხებს პაულის აკრძალვის პრინციპს.

თუ $2n$ ელექტრონიანი სისტემა კმნის ჩაკეტილ გარსს, ე. ი. საქმე გვაქვს გაწყვეტილებული ელექტრონების ერთობლიობასთან (n ელექტრონს ექნება α და n ელექტრონს β სპინური ტალღური ფუნქციები), მაშინ შესაბამისი ტალღური ფუნქცია გამოისახება ერთი დეტერმინანტის საშუალებით:



(2.50) წარმოადგენს ორი ელექტრონული ღრუბლის ურთიერთქმედებას, რომლებიც i და j ბირთვებთან არის თავმოყრილი. როგორც (2.49) განტოლება გვიჩვენებს, ორ ელექტრონულ მანძილს განზიდვის კულონური ურთიერთქმედება არის შემცირებული მხოლოდ იმდენი, რამდენი სიდიდით, რადგანაც პაულის პრინციპი უკრძალავს პარალელური სპინების მქონე ელექტრონებს იარსებონ სივრცის ერთსა და იმავე უბანში.

2. 2. 9. კორელაციური ენერჯია

ელექტრონები, როგორც განსაკუთრებული თვისებების მქონე ნაწილაკები, გაურბიან ერთმანეთთან შეხვედრას. კვანტური მექანიკის კანონების თანახმად, იმის ალბათობა, რომ ორი ელექტრონი მოთავსდება სივრცის ერთი და იმავე ნაწილში, ნულის ტოლია. აქედან ჩანს, რომ ელექტრონების მოძრაობა უნდა იყოს კორელირებული.

არჩევნ ელექტრონების კულონურ და ფერმისებურ კორელაციას. პირველი მათგანი შეპირობებულია ელექტრონების, როგორც უარყოფითი ნაწილაკების კულონური განზიდვით და მეორე კი—პაულის აკრძალვის პრინციპით.

ჰარტრი-ფოკის ჩვეულებრივი (ე. წ. შეზღუდული) მეთოდი მხედველობაში ღებულობს მხოლოდ ფერმისებურ კორელაციას გაცილებით უფრო სრულყოფილია ჰარტრი-ფოკის შეზღუდული მეთოდი, რომელიც აღრიცხავს კორელაციის ორივე სახეს.

ჰარტრი-ფოკის შეზღუდული მეთოდის გამოყენებით ატომებისა და მოლეკულების გამოთვლითი ენერჯია, როგორც წესი, განსხვავებულია მათთვის დამახასიათებელი (ნამდვილი) ენერჯიისაგან. კიდევაც რომ მივიღოთ მხედველობაში რელატივისტური ეფექტები, ეს განსხვავება რჩება. სწორედ, ამითაა განპირობებული კორელაციური ენერჯიის არსებობა, რომელიც გამოწვეულია ჰარტრი-ფოკის მეთოდის მიანლობებითი ხასიათით, სადაც ელექტრონების ლოკალური ურთიერთქმედება არის გასაშუალებული. ასეთი მიდგომა აწვევს იმას, რომ მოლეკულის გამოთვლილი პოტენციური ენერჯიის მრუდი უფრო მაღლაა მოთავსებული პოტენციური ენერჯიის ნამდვილ მრუდთან შედარებით. თუმცა, აქ საგულისხმოა ის, რომ ენერჯიის მინიმუმში ენერჯიის გამოთვლილ და ნამდვილ მრუდეებზე მოთავსებულია მანძილების ერთ და იმავე უბანში. E_c კორელაციური ენერჯია E_e ნამდვილი ენერჯიისა

და E_{1-3} პარტი-ფოკის მეთოდით მიღებული ენერჯის სილიდუთა
ხვობის ტოლია:

$$E_3 = E_6 - E_{1-3}$$

ქართული

კორელაციური ენერჯის გამოთვლა შეიძლება კონფიგურაციური ფუნქციების მეთოდით, როდესაც მოლეკულის სრული ტალღური ფუნქცია დახასიათებულია რამდენიმე დეტერმინანტით, ე. ი. აღრიცხულია მოლეკულის ძირითად მდგომარეობასთან ერთად ავზნებული მდგომარეობებიც.

ატომის ელექტრონული მდგომარეობის ტალღური ფუნქცია წარმოადგენს ელექტრონული კონფიგურაციების კვანტურ-მექანიკურ ნარევს. ეს ფუნქცია შეიძლება შემდეგი ფორმულით გამოვსახოთ:

$$\psi = c_0 \psi_0 + c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots,$$

სადაც $\psi_0, \psi_1, \psi_2 \dots$ და c_0, c_1, c_2, \dots არის ძირითადი, პირველი ავზნებული, მეორე ავზნებული და სხვა ენერჯეტიკული მდგომარეობების ტალღური ფუნქციები და შესაბამისი კოეფიციენტები.

ტალღური ფუნქციის ასეთი დახასიათება საშუალებას იძლევა აღვრიცხოთ ანტიპარალელურსპინიანი ელექტრონების კორელაცია.

2. 2. 10. ატომური ტალღური ფუნქციები

წყალბადის ან წყალბადმაგვარი ატომების კვანტურ-მექანიკური დახასიათების დროს, ჩვეულებრივად, გამოდიან ცენტრალურ-სიმეტრიული ველის მოდელიდან. ამ მოდელის გამოყენებისას ატომის ენერჯია, ორბიტალური მომენტი და მისი მდგენელი $\#$ -ლერძზე წარმოადგენენ სისტემის მახასიათებლებს. მრავალელექტრონიან ატომებზე გადასვლისას ირღვევა ელექტრონულ ველის ცენტრალურ-სიმეტრიულობა და უცვლელი რჩება მხოლოდ ტალღური ფუნქციის კუთხური ნაწილები. რაც შეეხება გარკვეული ელექტრონისათვის ტალღური ფუნქციის რადიალურ ნაწილს, მისი დახასიათება დამოკიდებულია ეფექტურ ველზე, რომელსაც განაპირობებს ბირთვები და დანარჩენი ელექტრონები.

აქედან გამომდინარე, მრავალელექტრონიანი ატომის ერთელექტრონიან ტალღურ ფუნქციაში

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) YZ_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.52)$$

ზუსტი რადიალური ფუნქციის მაგივრად χ . სლეტერის მიერ შექმნილი გამოსახულება მისი უფრო მარტივი გამოსახულების გამოყენებით:

$$R_s(r) = N_s \cdot r^{n^* - 1} \cdot e^{-\frac{Z - \sigma}{n^*} r}, \quad \text{ბიბლიოქონი 53}$$

სადაც N_s ნორმირების მამრავლია, n^* — ეფექტური მთავარი კვანტური რიცხვი, σ — ბირთვის მუხტის ეკრანირების ფაქტორი. n^* და σ სიდიდეები ისეა შერჩეული, რომ საუკეთესო თანხმობა იყოს ატომის გამოთვლილ და ვაზომილ ფიზიკურ თვისებებს შორის.

ეკრანირების ფაქტორის სიდიდის შერჩევისათვის χ . სლეტერის მიერ მოცემულია შემდეგი წესები:

1. გარსის ელექტრონები დაყოფილია შემდეგ ჯგუფებად:

$$1s; 2s, 2p; 3s, 3p; 3d; 4s, 4p; 4d; 4f; 5s, 5p \quad (2.54)$$

2. ელექტრონები, რომლებიც განლაგებულია განსახილველი ჯგუფის შემდეგ, არავითარ გავლენას არ ახდენს σ ფაქტორის სიდიდეზე.

3. ყოველი ელექტრონი იმ ჯგუფიდან, რომელშიც იმყოფება განსახილველი ელექტრონი, ზრდის σ სიდიდეს 0,35-ით. 1s ელექტრონების შემთხვევაში σ არის 0,30-ის ტოლი.

4. თუ განსახილველი ელექტრონი ეკუთვნის sp ჯგუფს, მაშინ ყოველი შიგა ჯგუფის ელექტრონი, რომლის მთავარი კვანტური რიცხვი ერთით ნაკლებია, აღიღებს σ -ს 0,85-ით და ელექტრონი, რომელიც მოთავსებულია კიდევ უფრო ღრმა ორბიტალზე, ზრდის ეკრანირების ფაქტორს ერთით;

5. თუ ელექტრონი ეკუთვნის df ჯგუფს, მაშინ ყველა შიგა ჯგუფში მოთავსებული ელექტრონი აღიღებს σ -ს ერთით.

მაგალითისათვის გამოვთვალოთ ბირთვის ეკრანირების ფაქტორი და ეფექტური მუხტი ნახშირბადის ატომისათვის.

$$C \text{ ატომი } 1s^2 2s^2 2p^2$$

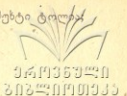
ამ ატომში χ . სლეტერის მიხედვით არის ელექტრონების ორი ჯგუფი 1s და 2s 2p. აქედან გამომდინარე, 1s ელექტრონისათვის σ იქნება 0,30 ტოლი და ბირთვის ეფექტური მუხტი უდრის

$$Z - \sigma = 6 - 0,30 = 5,70.$$

2s და 2p ელექტრონებისათვის ბირთვის ეფექტური მუხტი ტოლია

$$Z - \Sigma \sigma_i = 6 - (2 \times 0,85 + 3 \times 0,35) = 3,25$$

(1s)² (2s 2p)³
 ჩაუფის ეკრანილება ჩაუფის ეკრანილება



ეფექტური მთავარი კვანტური რიცხვები λ . სლეტერის მიხედვით მოცემულია შემდეგ ცხრილში:

ცხრილი (3.05a)

მთავარი და ეფექტური მთავარი კვანტური რიცხვები

მთავარი კვ. რიცხვი n	1	2	3	4	5	6
ეფექტური მთავარი კვ. რიცხვი n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

ელექტრონის ენერგია წყალბადმაგვარ ატომში (ატომურ ერთეულში) განისაზღვრება გამოსახულებით:

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \quad (2.55)$$

აქედან გამომდინარე, შეიძლება λ . სლეტერის მიხედვით განვსაზღვროთ ელექტრონის ენერგია $Z_{\text{ეფ}}$ და n^* საფუძველზე, ასეთივე ფორმულით:

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z_{\text{ეფ}}}{n^*} \right)^2 \quad (2.56)$$

შემომოყვანილი განტოლების გამოყენებით შეიძლება მიახლოებით გამოვთვალოთ ატომების იონიზაციის პოტენციალები. ამისათვის უნდა განისაზღვროს ატომის ყველა ელექტრონის ენერგია და ამავე ატომის დადებითი იონის ელექტრონული ენერგია. მათი სხვაობა იძლევა იონიზაციის პოტენციალის სიდიდეს.

სლექტრის ფუნქციებისათვის $Z_{\text{ფ}}$ სიდიდის მნიშვნელობები 1s, 2s, 2p და 3s, 3p ელექტრონების ჯგუფებისათვის

H	ქრომისუმი						He
1s 1	ბიზლირთექ						70
	Li	B	C	N	O	F	Ne
1s	2,70	4,70	5,70	6,70	7,70	8,70	9,70
2s, 2p	1,30	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85
	Na	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	10,7	12,70	13,70	14,70	15,70	16,70	17,70
2s, 2p	6,85 *	8,85	9,85	10,85	11,85	12,85	13,85
3s, 3p	2,20	3,50	4,15	4,80	5,45	6,10	6,75

ჰ. სლექტრის ატომური ფუნქციების გარდა კვანტურ ქიმიისში გამოყენებულია აგრეთვე გაუსისებური რადიალური ტალღური ფუნქციები, რომლებსაც აქვს შემდეგი ფორმა:

$$R_G(r) = N_G r^l \cdot e^{-\eta r}, \quad (2.57)$$

სადაც $l = n - 1$, N_G ნორმირების მამრაველია, η — ვარიაციული პარამეტრი.

$R_G(r)$ ტიპის ფუნქციების გამოყენება ხასიათდება უბირატესობით $R_s(r)$ სლექტრის ფუნქციებთან შედარებით, რადგანაც გაუსისებური ფუნქციებით უფრო მოხერხებულია კვანტურ-ქიმიური ამოცანების ამოხსნისათვის საჭირო მრავალცენტრიანი ინტეგრალების გამოთვლა. ამასთან, $R_G(r)$ ფუნქციები ნაკლები სიზუსტით გადმოგვცემენ ელექტრონული სიმკვრივის დამოკიდებულებას მანძილისაგან.

ზემოაღნიშნული ატომურ ტალღურ ფუნქციებთან ერთად პრაქტიკაში არის აგრეთვე გამოყენებული სლექტრის ტიპის ორექსპონენციალური ტალღური ფუნქციები. ეს ფუნქციები გამოისახება განტოლებით:

$$\psi_{nlm} = N(r^{n-1}e^{-\xi r} + r^{n-1}e^{-\zeta r}) Y_l^m(\Theta, \varphi), \quad (2.58)$$

სადაც ბერძნული ასო ξ -ეტა აღნიშნავს:

$$\xi = \frac{Z-\sigma}{n^*}$$



(2.58) ტიპის გამოსახულებებს ხშირად უწოდებენ დაბლატყობის ტიპის.

2. 3. ატომების ვალენტური მდგომარეობა

2. 3. 1. ცალკეული ატომების ვალენტური მდგომარეობა

როდესაც ატომები შედის ქიმიურ ურთიერთქმედებაში, მაშინ ზღვრულ შემთხვევებში წარმოიშობა იონური ან კოვალენტური (ატომური) ქიმიური ბმა. იონური ბმის წარმოქმნის დროს, ერთი ატომი თითქმის მთლიანად კარგავს, ხოლო მეორე ატომი (მეზობელი) თითქმის მთლიანად იძენს თავისი პარტნიორის ელექტრონებს. კოვალენტური ბმის განხორციელების პირობებში სავალენტო ელექტრონები ქმნიან საზიარო ელექტრონულ ღრუბელს, რომელიც ეკუთვნის, როგორც ერთ, ისე მეორე ატომს. სავალენტო ელექტრონები წარმოადგენს გაუწყვილებელ, ანუ თავისუფალსპინიან ელექტრონებს, თუ ატომს გააჩნია ერთი გაუწყვილებელი ელექტრონი, მას ახასიათებს ერთვალენტიანობა (ერთკოვალენტიანობა), თუ ატომში არის ორი გაუწყვილებელი ელექტრონი, ატომი ორვალენტიანია და ა. შ.

ასეთ მდგომარეობას, რომელზედაც ზემოთ აღვნიშნეთ, ადგილი აქვს მხოლოდ ზოგიერთ ატომებში, ე. ი. მხოლოდ ზოგიერთი ატომების ელექტრონული გარსების სტრუქტურაა ისეთი, რომ ატომი ძირითად ენერგეტიკულ მდგომარეობაში მომზადებულია რეაქციაში შესასვლელად. ზოგიერთ შემთხვევაში ატომის ძირითადი ენერგეტიკული მდგომარეობის შესაბამისი ელექტრონული სტრუქტურა ისე უნდა შეიცვალოს, რომ გამოვლინდეს ატომის ქიმიური თვისებების დამახასიათებელი ვალენტობა.

ატომის ვალენტური მდგომარეობის საკითხის გასარკვევად განვიხილოთ შემდეგი შემთხვევა. როგორც 2.5c ცხრილიდან ჩანს, ყველა

ცხრილი 2.05c

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²

ტუტე-მიწათა ელემენტების ელექტრონული გარსის სტრუქტურა წარ-
 მოდგენილია კეთილშობილი აირების ელექტრონულ გარსით და ns^2
 ჩაკეტილი ელექტრონული უჯრედით. აქედან გამომდინარე და ფორმა-
 ლური მიდგომის გამოყენების საფუძველზე, ტუტე-მწკრივ ელემენტ-
 ბის კოვალენტობა უნდა ყოფილიყო ნულის ტოლი $\chi_{\text{კოვალენტობა}} = 0$ ვმ
 ელემენტების ატომები რეაქციაში შესვლის დროს გადადიან ვალენ-
 ტურ მდგომარეობაში და იჩენენ ორკოვალენტაიანობას. ტუტე-მიწათა
 ელემენტების ვალენტური მდგომარეობა ხასიათდება შემდეგი ელექტ-
 რონული სტრუქტურით:

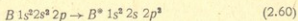
Me [კეთილშობილი ატომის გარსი] $nsnp$, აქ Me —ტუტე-მიწათა
 მეტალის ატომს აღნიშნავს.

მოლეკულაში A ატომის ვალენტური მდგომარეობა შეიძლება გან-
 ვიხილოთ, როგორც ამ ატომის ისეთი მდგომარეობა, როდესაც მოლე-
 კულიდან არის მოშორებული დანარჩენი ატომები და A ატომს შენარ-
 ჩუნებული აქვს მოლეკულაში ყოფნისას დამახასიათებელი ელექტრო-
 ნული სტრუქტურა. ამასთან, უნდა შევნიშნოთ, რომ ვალენტური
 მდგომარეობა არც ატომის ისეთი მდგომარეობა, რომელიც პასუხის-
 მგებელია და განაპირობებს მის ქიმიურ ბმას მეზობელ ატომებთან.
 ამკამად გარკვეულია, რომ ვალენტური მდგომარეობა არ წარმოად-
 გენს რაიმე რეალურ სპექტროსკოპულ მდგომარეობას. ეს ნიშნავს
 იმას, რომ შეუძლებელია მისი აღმოჩენა ატომების სპექტრული გა-
 დასვლების შესწავლის საშუალებით. ზემოხსენებულთან დაკავშირებით,
 განვიხილოთ მეთანის მოლეკულის წარმოშობის საკითხი. ამ მოლეკუ-
 ლაში თითოეულ წყვილში (ნაგულისხმევაა C და H ატომები) ყოველი
 წყალბადის ატომი დაკავშირებულია ნახშირბადის ატომთან ერთი ელ-
 ექტრონით, რომელიც ქმნის სპინკომპენსირებულ წყვილს ნახშირბადის
 ელექტრონთან. ამავე დროს, ნახშირბადის $2s$ და $2p$ ელექტრონების
 სპინების ორიენტაცია ნებისმიერია. ასეთი ნებისმიერად ორიენტირე-
 ბული სისტემა არ წარმოადგენს სპექტროსკოპულ მდგომარეობას.
 რეალური სპექტროსკოპული მდგომარეობა ყოველთვის ხასიათდება
 გარკვეული სპინით. ამასთან, შეიძლება ვთქვათ, რომ მეთანის წარმო-
 ქმნის შემთხვევაში ნახშირბადის ატომი წყალბადის ატომებთან ურთი-
 ერთქმედების პროცესში თანდათანობით გადადის ვალენტურ მდგო-
 მარეობაში, რომელიც მთლიანად განხორციელებულია მეთანის მო-
 ლეკულაში.

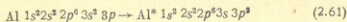
ატომის ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლის ალბათობა არსებითად დამოკიდებულია ამ გადასვლის ენერჯის სიდიდებზე. სწორედ ამის გამო ჰელიუმში ნულვალენტია და აზოტის და ჟანგბადის ატომები არ იჩენენ შესაბამისად ხუთ და ოთხვალენტობას.

აზოტისა და ჟანგბადის ატომებისათვის ზოგიერთ შემთხვევაში დამახასიათებელია დამუხტულ მდგომარეობაში ყოფნა.

მესამე ჯგუფის ელემენტებისათვის და, კერძოდ, ბორის ატომისათვის ძირითად მდგომარეობაში დამახასიათებელია ელექტრონული გარსის ისეთი სტრუქტურა, რომელიც მის ქიმიურ თვისებებს ვერ აგვიწერს. ბორის ატომი ქიმიური რეაქციის დროს გადადის აგზნებულ მდგომარეობაში, რაც გააღვილებულია იმის გამო, რომ ამ დროს არ იცვლება მთავარი კვანტური რიცხვი.

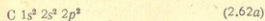


შეგავსი შემთხვევა არის ალუმინის ატომისათვის. აქაც ატომის ძირითადი მდგომარეობის ელექტრონული გარსის აგებულების შესაბამისად ალუმინი უნდა ყოფილიყო ერთვალენტია. სინამდვილეში ალუმინი არის სამვალენტია, რაც მის ქვემოთ მოყვანილ აგზნებულ მდგომარეობას შეესაბამება:



როგორც უკვე აღვნიშნეთ, ნახშირბადის ჩვეულებრივი ვალენტობების გამომკვლავებისათვის აგრეთვე საჭიროა მისი ატომების ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლა.

ნახშირბადის ატომის ძირითადი ენერგეტიკული მდგომარეობა ხასიათდება შემდეგი ელექტრონული გარსით:



ნახშირბადის ელექტრონული გარსი აგზნების დროს მიიღებს ასეთ სახეს:



ე. ი. აქაც, როგორც ტუტე-მიწათა და მესამე ჯგუფის ელემენტების შემთხვევაში, არ არის საჭირო მთავარი კვანტური რიცხვის გადიდება, რაც ააღვილებს ამ პროცესს.

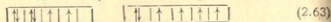
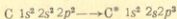
ზემოხსენებულთან ერთად ხაზი უნდა გაესვას იმ განსხვავების, რომელიც არსებობს აგზნებულ და ვალენტურ მდგომარეობებს შორის. მათი გაიგივება არ შეიძლება.

ატომი ჯერ უნდა გადავიდეს აგზნებულ და ვალენტურ მდგომარეობაში, ე. ი. ისეთ მდგომარეობაში, სადა სპინების მიმართულება ფიქსირებული არ არის.

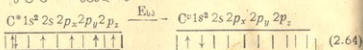
2. 3. 2. ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლის ენერგეტიკა

ვალენტურ-მდგომარეობაში გადასვლის პროცესის ენერგეტიკული მწარე შეიცავს ორ საფეხურს. ეს საფეხურები, კერძოდ, ნახშირბადის ატომისათვის შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:

ა) ნახშირბადის ატომის ძირითადი ელექტრონული სტრუქტურის $C 1s^2 2s^2 2p^2$ გადასვლა $C^* 1s^2 2s 2p^3$ აგზნებულ მდგომარეობაში, რომელიც მოითხოვს 402 კჯოული \cdot მოლი $^{-1}$ ენერგიას:



ბ) C^* აგზნებული სტრუქტურის C^* ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლა, რომელიც საჭიროებს 418 კჯოული. მოლი $^{-1}$ ენერგიას სპინების ორიენტაციის შეცვლაზე



როგორც ჩანს, C^* მდგომარეობაში $2s$ და $2p$ უჯრედებში ელექტრონების სპინების გამომსახველ ხაზებს ისრები არ გააჩნია, რაც იმას ნიშნავს, რომ ამ სპინების მიმართულება ფიქსირებული არ არის. ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლის პროცესის დახასიათების დროს არ არის აღრიცხული ნახშირბადის ატომის ვალენტურ მდგომარეობაში მყოფი sp^3 ჰიბრიდიზაციაში საჭირო გადაყვანის ენერგია, რომელიც რამდენიმე ათეულ კჯოულ \cdot მოლ $^{-1}$ შეადგენს. ასეთ მიხალოებაში $E_{\text{ჯალ}}$ უდრის 820 კჯოულ \cdot მოლი $^{-1}$ (~ 196 კკალ. მოლი $^{-1}$).

როგორც წესი, ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლის ენერგია $E_{\text{ჯალ}} \approx E_{\text{აგზ}} + E_{\text{სპ}}$ კომპენსირდება დამატებითი ქიმიური ბმების შექმნის დროს ქიმიური რეაქციის მსვლელობაში გამოყოფილი ენერგიით.

იმ შემთხვევაში, როდესაც ვალენტურ მდგომარეობაში ვადასვ-
ლისათვის საჭირო ენერგია გაცილებით მეტია დამატებითი ქიმიური
ბმების წარმოქმნის ენერგიაზე, მაშინ ნაკლებად მოსალოდნელია ატომის
მის ასეთ ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლა.

არის თუ არა ყოველთვის აუცილებელი ქიმიური რეაქციის მდ-
ღინარეობისათვის ატომის ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლა?

მეთანის მოლეკულის მაგალითზე განვიხილოთ განსხვავებული მიდ-
გომა, რომლის მოსალოდნელობა მთლიანად არ არის გამორიცხული.

როგორც ვიცით, ნახშირბადის ატომი ძირითად მდგომარეობაში
ხასიათდება შემდეგი ელექტრონული გარსით $C 1s^2 2s^2 2p^2$. როდესაც
წყალბადის ატომები ურთიერთქმედებენ C ატომთან, პირველ რიგში,
უნდა წარმოიშვას CH_2 ნაწილაკი. ამ მოლეკულაში მოსალოდნელია
 $2s^2$ წყვილის დაშლა და გაუწყვილებელი ელექტრონების წარმოქმნა.
ამის შემდეგ შეიძლება წარმოიშვას CH_3 რადიკალი და საბოლოოდ
უნდა მივიღოთ CH_4 მოლეკულა.

2. 4. ატომების ელემენტური ორბიტალები ჰიბრიდიზაცია

ნახშირბადის ატომის ვალენტურ მდგომარეობაში აქვს ერთი s -ელე-
ქტრონი და სამი p -ელექტრონი. აქედან თითქოს გამოდინარეობს,
რომ ნახშირბადის ატომი უნდა დახასიათდეს სამი ერთნაირი და ერთი
განსხვავებული თვისებების მქონე ქიმიური ბმებით.

სინამდევალეში ნახშირბადის ოთხივე ქიმიური ბმა მეთანში არის
ერთნაირი. ნახშირბადის ასეთი თავისებურება შეიძლება აიხსნას ელე-
ქტრონული ორბიტალების ჰიბრიდიზაციით. ცნება ელექტრონული
ორბიტლების ჰიბრიდიზაციაზე მოგვცა ამერიკელმა მეცნიერმა ლაინუს
პოლინგმა 1931 წ. ეს ცნება ნახშირბადის ატომისათვის შეიძ-
ლება გავიგოთ იმ დაშვების საფუძველზე, რომ ნახშირბადის ოთხივე
ელექტრონის ტალღურ ფუნქციებში მონაწილეობს როგორც s , ისე
 p ორბიტალები.

ზოგადად ნახშირბადის ატომის სავალენტო ელექტრონების ჰიბრი-
დული ტალღური ფუნქციები გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{px} + c_1\psi_{py} + d_1\psi_{pz} \quad (2.65a)$$

$$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{px} + c_2\psi_{py} + d_2\psi_{pz} \quad (2.65b)$$

$$\psi_3 = a_3\psi_s + b_3\psi_{px} + c_3\psi_{py} + d_3\psi_{pz}$$

$$\psi_4 = a_4\psi_s + b_4\psi_{px} + c_4\psi_{py} + d_4\psi_{pz}$$



(2,65c)

(2,65d)

თუ მივიღებთ მხედველობაში, რომ ატომური ტალღური ფუნქციები უპასუხებენ ნორმირებისა და ორთოგონალობის პირობებს,

$$\int \psi_i^2 d\tau = 1 \text{ და } \int \psi_i \psi_k d\tau = 0, \quad (2.66)$$

სადა i და $k=1, 2, 3, 4$, მაშინ ამ პირობების შესაბამისად:

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1 \quad (2.67)$$

$$a_i a_k + b_i b_k + c_i c_k + d_i d_k = 0 \quad (2.68)$$

განვიხილოთ პიბრიდული ტალღური ფუნქციების კონკრეტული სახის მიღების ხერხი.

2.4.1. ნახშირბადის ატომის sp^3 , sp^2 და sp პიბრიდიზაციის ტიპები

დავუშვათ, რომ ψ_1 ტალღური ფუნქცია მიმართულია x ღერძის ვასწვრივ. x ღერძზე ψ_{py} და ψ_{pz} ღებულობენ ნულოვან მნიშვნელობას და ამის გამო აღნიშნულ ფუნქციებთან მდგომი სათანადო კოეფიციენტები c_1 და d_1 იქნება ნულის ტოლი. აქედან გამომდინარე, ψ_1 მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{px} \quad (2.69)$$

მაგრამ ნორმირების პირობის თანახმად

$$a_1^2 + b_1^2 = 1 \quad (2.70)$$

$$b_1 = \sqrt{1 - a_1^2} \quad (2.70a)$$

$$\psi_1 = a_1\psi_s + \sqrt{1 - a_1^2} \psi_{px} \quad (2.71)$$

(2.71) განტოლებიდან ჩანს, რომ ψ_1 არის a_1 სიდიდის ფუნქცია. მოვქებნოთ a_1 კოეფიციენტის ის მნიშვნელობა, რომელიც უპასუხებს ქიმიური ბმის განხორციელების დროს ენერგიის მინიმუმს, ე. ი. ქიმიური ბმის მაქსიმალურ სიმტკიცეს. ბუნებრივია, რომ ყველაზე მტკიცე ბმა განხორციელდება x ღერძის მიმართულებით, სადაც ψ_s და ψ_{px} მაქსიმალური სიდიდეები შესაბამისად ტოლია 1 და $\sqrt{3}$. ამის მხედველობაში მიღებით ψ_1 ფუნქციას ექნება შემდეგი მნიშვნელობა:

$$\psi_1 = a_1 \cdot 1 + \sqrt{1 - a_1^2} \cdot \sqrt{3} \quad (2.72)$$

რომ გავიგოთ ψ_1 ფუნქციის მაქსიმუმი, გამოვთვალოთ $\frac{d\psi_1}{da_1} = 0$

$$\frac{d\psi}{da_1} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{2\sqrt{3}a_1}{\sqrt{1-a_1^2}} = 0$$

$$1 - \frac{\sqrt{3}a_1}{\sqrt{1-a_1^2}} = 0 \tag{2.74}$$

$$1 - a_1^2 = 3a_1^2 \tag{2.75}$$

$$a_1 = \frac{1}{2}; \quad b_1 = \frac{1}{2}\sqrt{3} \tag{2.76}$$

აქედან გამომდინარე:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}\sqrt{3}\psi_p \tag{2.77}$$

$$\psi_1(\max) = \frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot \sqrt{3} = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} = 2, \tag{2.78}$$

ე. ი. ψ_1 ტალღური ფუნქციის კუთხური ნაწილის მაქსიმალური მნიშვნელობა უდრის ორს.

როგორც ჩანს, ჰიბრიდული ტალღური ფუნქციის შესაბამისი ელექტრონული ღრუბელი უნარიანია შექმნას ქიმიური ბმა, რომლის სიმძლიერე (სიმტკიცე) პირობით ერთეულებში უდრის 2-ს. ქიმიური ბმის სიმტკიცის გაძლიერება ($s-s$, $s-p$ და $p-p$ ქიმიურ ბმებთან შედარებით), ამ შემთხვევაში როგორც ჩანს, განპირობებულია ელექტრონული ღრუბლის დადებით x -ნახევარღერძთან კონცენტრირებით.



ნახ. 2 11a. ψ_1 ღრუბლის წარმოქმნის სქემა sp^3 ჰიბრიდიზაციის შემთხვევაში.

ახლა გადავიდეთ ψ_2 ფუნქციის სრული სახის მოძებნაზე. დავეუშვათ, რომ მისი მაქსიმუმი განლაგებულია სადაღაც xOx სიბრტყეში, მიშინ ψ_p ღრუბლობს ნულოვან მნიშვნელობას და ψ_2 გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\psi_2 = a_2 \psi_\theta + b_2 \psi_{p_x} + d_2 \psi_{p_z} \quad (2.79)$$

ჩვენი დაშვებიდან აგრეთვე გამომდინარეობს, რომ φ კუთხე უნდა იყოს 0 ან 180° , როდესაც $\varphi = 0^\circ$, მაშინ ψ_{p_x} ფუნქციის დადებითი ნახევარი ლებულობს მონაწილეობას ψ_1 ღრუბლის ფორმირებაში. ψ_{p_x} ფუნქციის უარყოფითი ნაწილი ($\varphi = 180^\circ$) მონაწილეობს ψ_2 ფუნქციის ფორმირებაში,

$$\cos \varphi = -1 \text{ და } \psi_{p_x} = -\sqrt{3} \sin \Theta^* \quad (2.80)$$

უნდა აგრეთვე გავითვალისწინოთ *, რომ

$$\psi_\theta = 1 \text{ და } \psi_{p_x} = \sqrt{3} \cos \Theta^* \quad (2.81)$$

აქედან ψ_2 მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\psi_2 = a_2 \cdot 1 + b_2 (-\sqrt{3} \sin \Theta) + d_2 \sqrt{3} \cos \Theta \quad (2.82)$$

ნორმირებისა და ორთოგონალობის პირობებიდან გამომდინარეობს, რომ

$$a_2^2 + b_2^2 + d_2^2 = 1 \quad (2.83)$$

$$a_1 \cdot a_2 + b_1 \cdot b_2 = 0 \quad (2.84)$$

წინათ მიღებული a_1 და b_1 მნიშვნელობების მხედველობაში მიღებით, გვექნება:

$$\psi_2 = -b_2 \sqrt{3(1 + \sin \Theta)} + \sqrt{3(1 - 4b_2^2)} \cos \Theta \quad (2.85)$$

როგორც ჩანს, (2.82) განტოლებიდან ψ_2 არის დამოკიდებული b_2 და Θ კუთხის მნიშვნელობებზე.

მოვძებნოთ b_2 და Θ სიდიდეები მნიშვნელობები, რომლებიც უმაღლესებენ ψ_2 -ის მაქსიმუმს. ამისათვის გამოვთვალოთ ψ_2 -ის წარმოებულები b_2 -ს და Θ -ს მიმართ და გავუტოლოთ ნულს:

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial b_2} = 0 \quad \text{და} \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial \Theta} = 0 \quad (2.86)$$

ამ ორი განტოლებიდან მივიღებთ

$$b_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}; \quad \sin \Theta = \frac{1}{3}; \quad \Theta = 19^\circ 28' \quad (2.87)$$

* (2.80 და 2.81) ფორმულებში ψ_{p_x} -ის და ψ_{p_z} -ის მნიშვნელობები მოცემულია პირობითი ერთეულებში,

თუ ჩავსვამთ θ_2 და θ სიდიდეების მნიშვნელობებს, მივიღებთ

$$\psi_2(\max) = 2.$$

რადგანაც $\varphi = 180^\circ$ და $\theta = 19^\circ 28'$, ψ_2 ფუნქციის მიმართული x ღერძთან შექმნის შემდეგ კუთხეს:

$$90^\circ + 19^\circ 28' = 109^\circ 28' \quad (2.88)$$

საბოლოოდ ψ_2 მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\psi_2 = \frac{1}{2} \psi_s - 2 \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{px} + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{pz} \quad (2.89)$$

ანალოგიური გზით შეიძლება მივიღოთ ψ_3 და ψ_4 ტალღური ფუნქციების შემდეგი მნიშვნელობები:

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{py} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{pz} \quad (2.90)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{py} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{pz} \quad (2.91)$$

ჩვენ გავარკვეით, რომ კუთხე ψ_1 და ψ_2 ღერძებს შორის უდრის $109^\circ 28'$ -ს. ასეთივე კუთხე არის ψ_1 და ψ_3 და ყველა ფუნქციის შესაბამისი ელექტრონული ღრუბლების ღერძებს შორის. როგორც ცნობილია, $109^\circ 28'$ -ის ტოლი კუთხე არის ტეტრაედრში იმ მიმართულებებს შორის, რომელიც აერთიანებს ტეტრაედრის ცენტრს მის წვეროებთან.

ერთი s -ელექტრონის ჰიბრიდიზაცია სამ p -ელექტრონთან იძლევა ოთხ ახალ ელექტრონულ ღრუბელს. ჰიბრიდიზაციის ეს ტიპი ცნობილია ტეტრაედრული ან sp^3 -ჰიბრიდიზაციის სახელწოდებით.

ნახშირბადის ატომს ახასიათებს ელექტრონული ღრუბლების ჰიბრიდიზაციის კიდევ ორი შესაძლებლობა. ეს არის ტრიგონალური sp^2 -და დიგონალური sp -ჰიბრიდიზაციის ტიპები.

იმ შემთხვევაში, თუ ერთ-ერთი p ტალღური ფუნქციის შესაბამისი ელექტრონული ღრუბელი (ვთქვათ, ψ_{pz}) არის გამოყენებული ჰიმიური ბმის შესაქმნელად, მაშინ დანარჩენი ψ_s , ψ_{px} და ψ_{py} ფუნქციის შესაბამისი ღრუბლები შექმნიან შემდეგ სამ ტრიგონალური ჰიბრიდიზაციის შესაბამის ფუნქციებს:

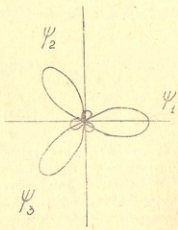


$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_x} \quad (2.92)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y} \quad (2.93)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y} \quad (2.94)$$

ψ_1 , ψ_2 და ψ_3 ტალღური ფუნქციებისათვის დამახასიათებელი ელექტრონული ღრუბლების ლერძები ქმნიან 120° -ის ტოლ კუთხეს და ისინი განლაგებულია ერთ სიბრტყეში.



ნახ. 2.11b. ტრიგონალური ჰიბრიდის შესაბამისი ψ_1 , ψ_2 და ψ_3 ტალღური ფუნქციები.

ნახშირბადის ატომი ასეთ ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში (sp^2 -ჰიბრიდიზაცია) გვევლინება ნაერთებში, სადაც არის ორმაგი ქიმიური ბმები.

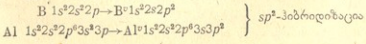
როდესაც ნახშირბადის ატომი ორი p -ელექტრონის საშუალებით ქმნის ქიმიურ ბმას, მაშინ ადგილი აქვს დარჩენილი s - და p -ელექტრონების ღრუბლების ჰიბრიდიზაციას. დივონალური ჰიბრიდიზაციის შესაბამის ფუნქციებს აქვს შემდეგი სახე:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} \quad (2.95)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} \quad (2.96)$$

ჰიბრიდულ ღრუბლების ლერძებს შორის კუთხე უდრის 180° -ს და ასეთი ჰიბრიდიზაციის მქონე ნახშირბადის ატომი გვხვდება ნაერთებში, სადაც არის სამმაგი ბმები.

ბორისა და ალუმინის ატომებისათვის დამახასიათებელია ისეთი ვალენტური მდგომარეობა, როდესაც შეიქმნება ჰიბრიდიზირებული ტრიგონალური ელექტრონული ორბიტალები



2. 4. 2. ჰიბრიდიზაციის სხვადასხვა ტიპები



2.06. ცხრილში მოცემულია ჰიბრიდიზაციის სხვადასხვა ტიპები, შესაბამისი კუთხური დახასიათება და კიმიური ბმის სიმტკიცე ერთეულით ერთეულებში.

ჰიბრიდიზირებული ელექტრონული ორბიტალები მიიღება არა მარტო s - და p -ელექტრონების ღრუბლების ურთიერთქმედების შედეგად. შეიძლება წარმოვადგინოთ, რომ ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობას ღებულობს აგრეთვე d - და f -ელექტრონები.

ცხრილი 2.06

ჰიბრიდიზაციის ტიპი, კუთხური განაწილება და კიმიური ბმის სიმტკიცე

კიმიური ბმის რიცხვი	ჰიბრიდიზაციის ტიპი	კუთხური განაწილება	კიმიური ბმის სიმტკიცე პირობით ერთეულებში
2	sp	ხაზოვანი	1,932
2	sf	ხაზოვანი	2,578
2	df	"	3,452
3	p^3	ურთიერთმართობული	1,732
3	f^3	"	2,646
4	sp^3	ტეტრაედრული	2,000
4	sf^3	"	2,028
4	sp^2d	კვადრატული	2,694
4	sf^2d	"	3,280
6	d^2sp^3	ოქტაედრული	2,923
6	d^2sf^3	"	3,570

ტეტრაედრული, ტრიგონალური, დიგონალური ჰიბრიდიზაციების გარდა ცნობილია, აგრეთვე, კვადრატული და ოქტაედრული ჰიბრიდიზაციები.

2.06 ცხრილში მოცემულია ჰიბრიდიზაციის სხვადასხვა ტიპები. საჭიროა აღინიშნოს, რომ ჰიბრიდული ორბიტალებისათვის კიმიური ბმის სიმტკიცე მომატებულია ცალკეული (სუფთა) s -, p - და სხვა ელექტრონული ღრუბლების ბმის უნარიანობასთან შედარებით. ეს

გარემოება თვისებრივად მაინც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ ჰიბრიდულ ორბიტალებს შორის სუფთა ორბიტალებთან შედარებით ვალიდებულია გადაფარვა. ამასთან დაკავშირებით, უნდა აღინიშნოს, რომ თუ s - და p -ლრუბლებისათვის yz სიბრტყის მიმართ ორბიტა მხარეს არის თავმოყრილი $1/2$ e მუხტი (ელექტრონის მუხტის ნახევარი სიდიდე), sp^2 -ჰიბრიდული ღრუბლისათვის e მუხტის $7/8$ არის იმ მხარეს, სადაც ხორციელდება ქიმიური ბმა და დანარჩენი e მუხტის ერთი მერვედი მოპირდაპირე მხარეზეა მოთავსებული. აქედან ადვილად ვსაგებია ელექტრონული ღრუბლების გადაფარვის და ქიმიური ბმის სამტკიცის გადიდება ჰიბრიდული ორბიტალებისათვის.

ჩვენ გვხვდება ქიმიური ნაერთები, რომლებშიც ვალენტურ ბმათა-შორისი კუთხე ზუსტად არ უბასუხებს მოსალოდნელ გეომეტრიულ მოდელს. ასე, მაგალითად, NH_3 ამიაკის მოლეკულაში NH ქიმიურ ბმათაშორისი კუთხე უდრის $106^\circ 47'$ და არა 90° -ს, როგორც ეს მოსალოდნელია p -ელექტრონების სივრცული განლაგებებიდან. ამიაკის მოლეკულაში ექსპერიმენტული კუთხე $106^\circ 47'$ არ უბასუხებს აზოტის ატომის არც sp^2 —და არც sp^3 ჰიბრიდიზაციის შემთხვევებს.

ამიაკის ეკვივალენტური ჰიბრიდული ორბიტალების ტალღური ფუნქციები შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:

$$\varphi_1 = \varphi_{2s} + \sqrt{n_1} \varphi_{2p1} \quad (2.97a)$$

$$\varphi_2 = \varphi_{2s} + \sqrt{n_2} \varphi_{2p2} \quad (2.97b)$$

$$\varphi_3 = \varphi_{2s} + \sqrt{n_3} \varphi_{2p3} \quad (2.97c)$$

$$n_1 = n_2 = n_3 = n \quad (2.98)$$

ზემოაღნიშნულ განტოლებაში n არის ჰიბრიდიზაციის ხარისხის მაჩვენებელი.

განვიხილოთ φ_1 და φ_2 ჰიბრიდები, რომელთა ღერძებს შორის კუთხე $\alpha = 106^\circ 47'$. φ_1 და φ_2 ორთოგონალურებია. აქედან გამოვდინარეობს შემდეგი ტოლობა:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_{2s} + \sqrt{n} \varphi_{2p1} | \varphi_{2s} + \sqrt{n} \varphi_{2p2} \rangle = 0 \quad (2.99)$$

რადგანაც φ_{2s} და φ_{2p} არის ორთონორმირებულ

$$1 + n \langle \varphi_{2p1} | \varphi_{2p2} \rangle = 0 \quad (2.100)$$

$\langle \varphi_{2p_1} | \varphi_{2p_2} \rangle$ წარმოადგენს α კუთხით მიმართულ ერთეულოვან ვექტორების სკალარულ ნამრავლს. (2.100) განტოლებიდან გამოდინარეობს, რომ:

$$1 + n \cos \alpha = 0$$

$$n = -\frac{1}{\cos \alpha} = -\sec \alpha \quad (2.102)$$

არატრივიალური შემთხვევებისათვის $n > 0$ და (2.102) განტოლებით შეიძლება n -ის გამოთვლა α კუთხის საფუძველზე. როდესაც $\alpha = 106^\circ 47'$, მაშინ $n = 3,463$ და გამოდის $sp^{3.613}$ ჰიბრიდიზაცია. ვგულა სამ ჰიბრიდს აქვს ერთნაირი ფორმა:

$$\varphi_i = \frac{1}{\sqrt{4,463}} (\varphi_{2s} + \sqrt{3,463} \varphi_{2p_i}) \quad (2.103)$$

საერთოდ, sp^n —ჰიბრიდული ტალღური ფუნქციისათვის მართებულა შემდეგი გამოსახულება:

$$\frac{1}{\sqrt{n+1}} (\varphi_{2s} + \sqrt{n} \varphi_{2p}) \arccos \left(-\frac{1}{n} \right) \quad (2.104)$$

ელექტრონული ღრუბლების ჰიბრიდიზაციის განხილვისას უნდა გავარკვიოთ საკითხი მოლეკულაში ელექტრონების დელოკალიზაციის შესახებ. თანამედროვე მეცნიერებამ დააგროვა პრავალი ფაქტი მოლეკულებში ელექტრონების დელოკალიზაციაზე. მოლეკულის შესაბამისი ტალღური ფუნქციები წარმოადგენენ არალოკალიზებულ (ანუ დელოკალიზებულ) მრავალცენტრიან ტალღურ ფუნქციებს. კერძოდ, მეთანის მოლეკულისათვის ტალღური ფუნქციის შედგენის დროს მხედველობაშია მისაღები ნახშირბადის ატომის ოთხი ატომური ორბიტალი ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) და ოთხი წყალბადის ატომის ორბიტალი. ამ რვა ტალღური ფუნქციიდან მიიღება 8 მოლეკულური მრავალცენტრიანი დელოკალიზებული ორბიტალი, რომლებიდანაც ოთხი იქნება დაკავებული ელექტრონების მიერ (ორ-ორი ელექტრონი ყოველ ორბიტალზე, ყოველ ელექტრონულ დონეზე).

ჰიბრიდული ატომური ტალღური ფუნქციების საშუალებით მეთანის მოლეკულაში აღწერილია ოთხი დამოუკიდებელი CH ჰიმიური ბმა. სინამდვილეში მეთანის მოლეკულა წარმოადგენს სისტემას, სადაც ელექტრონები დელოკალიზებულია და ქმნიან ერთიან ელექტრონულ

ლორუბელს. აქედან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჰიბრიდიზაციის მოხერხებული მათემატიკური ხერხი მოლეკულის ჯამური ელემენტარული ღრუბლის მდგენელებად დაშლისა ქიმიური ბმების შემცველ ელემენტარულ-ბმებით.

ჰიბრიდიზაციის ინდექსი (მაჩვენებელი) არის მთელი რიცხოვანი იმ შემთხვევებში, როდესაც მოლეკულაში ქიმიური ბმები არის ეკვივალენტური და ჰომოატომური. ნახშირბადის ატომისათვის ეს ეხება ალმასს და გრაფიტს. სხვა შემთხვევებში ინდექსი არ წარმოადგენს მთელ რიცხვს და მისი მნიშვნელობა დამოკიდებულია გამოთვლის მეთოდზე.

ლიტერატურაში არსებობს მონაცემები ზოგიერთი ნახშირწყალბადის ჰიბრიდიზაციის ინდექსების გამოთვლაზე C—C და C—H ბმებისათვის. ამ მონაცემებით ნახშირბადისათვის ეთანში C—C ბმაში ჰიბრიდიზაციის ინდექსი უდრის 3,20 და აცეტილენში C—H ბმისათვის ეს სიდიდე უდრის 1,3. ამავე ბმისათვის ბენზოლისათვის ინდექსი ტოლია 2,18.

2. 4. 3. არაეკვივალენტური ჰიბრიდული ორბიტალები

არჩევნ ეკვივალენტურ და არაეკვივალენტურ ჰიბრიდულ ორბიტალებს. რომ გავიგოთ განსხვავება ამ ორბიტალებს შორის, გვეცნოთ ჰიბრიდული ორბიტალის წარმოადგენის საერთო ფორმას:

$$\varphi_i = \varphi_{s_i} + \lambda_1 \varphi_{p_i} + \lambda_2 \varphi_{d_i} + \lambda_3 \varphi_{f_i} \quad (2.105)$$

სადაც λ_1 , λ_2 და λ_3 კოეფიციენტები p_i , d_i -და f_i ორბიტალებთან გამოსახვევს შესაბამისი ორბიტალის წილს (მონაწილეობას) ჰიბრიდულ ორბიტალში.

სიმარტივისათვის განვიხილოთ ორბიტალი, რომელიც s - და p -ღრუბლების „ნარევს“ (ჰიბრიდს) წარმოადგენს:

$$\varphi_i = \varphi_{s_i} + \lambda \varphi_{p_i} \quad (2.106)$$

აქ p_i -არის p -ორბიტალი, რომლის ღერძი i მიმართულებას ემთხვევა. წარმოვადგინოთ მეორე ჰიბრიდული ორბიტალი, რომელიც p -ღრუბლის ღერძის j მიმართულებით და μ კოეფიციენტით პირველი-საგან განსხვავდება:

$$\varphi_j = \varphi_{s_j} + \mu \varphi_{p_j} \quad (2.107)$$

თუ ეს ჰიბრიდული ორბიტალები ორთოგონალურია, მაშინ მართებულა შემდეგი განტოლება:

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau = 0$$

(2.108)

გავითვალისწინოთ φ_{si} , φ_{pi} , φ_{pj} ორბიტლების შესაბამისი კვადრატული ფუნქციების ორთონორმირება, მაშინ ორთოგონალობის პირობა მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$1 + \lambda \mu \cos \Theta_{ij} = 0 \quad (2.109)$$

აქ Θ_{ij} i და j ორბიტებს შორის კუთხეა.

თუ φ_i და φ_j ჰიბრიდული ორბიტალები ეკვივალენტურია, მაშინ $\lambda = \mu$ და ორთოგონალობის პირობა გამოისახება განტოლებით:

$$1 + \lambda^2 \cos \Theta_{ij} = 0 \quad (2.110)$$

არაეკვივალენტური ჰიბრიდული ორბიტალები გვხვდება იმ შემთხვევაში, თუ ატომი არის დაკავშირებული განსხვავებულ ატომებთან. მაგალითისათვის შეიძლება მოვიყვანოთ CHCl_3 , CH_2Cl_2 და სხვა მოლეკულები.

2. 4. 4. ჰიბრიდიზაცია და სტერეოქიმია

ცნება ატომური ორბიტალების ჰიბრიდიზაციაზე მნიშვნელოვანია ქიმიისათვის, მაგრამ არ უნდა ჩამოყალიბდეს არასწორი აზრი იმის შესახებ, რომ ჰიბრიდიზაცია განაპირობებს მოლეკულების სტერეოქიმიას.

სინამდვილეში არსებობს საწინააღმდეგო მდგომარეობა. მხოლოდ მოლეკულის გეომეტრიიდან გამომდინარე შეიძლება ვივარაუდოთ ატომური ორბიტალების ჰიბრიდიზაციის ტიპზე. ამაზე მეტყველებს აგრეთვე ჰიბრიდიზაციის დინამიკური თეორია, რომლის მიხედვით ატომებიდან მოლეკულის წარმოქმნის პროცესში ჩამოყალიბდება ელექტრონული განაწილება, რომელიც უპასუხებს ატომური ორბიტალების გარკვეული ჰიბრიდიზაციის ინდექსებით დახასიათებას.

ზემოვანხილული მიდგომა წარმოადგენს ერთელექტრონიან მიახლოებას და ემყარება ცენტრალური სიმეტრიის ველის ცნების გამოყენებას მრავალელექტრონიანი სისტემისათვის. ცენტრალური სიმეტრიული ველი არის ისეთი ველი, რომელშიც ყოველი ელექტრონი ურთი-

ერთმოქმედებს ბირთვთან და დანარჩენ ელექტრონებთან რადიუს $V = V(r)$ კანონის მიხედვით, სადაც V არის პოტენციური ენერჯია.

საგულისხმოა, რომ, საერთოდ, ცენტრალურ-სიმეტრიულ ველში ყოველი ელექტრონისაგვის დამახასიათებელია ორბიტალური მომენტი და მისი z კომპონენტი. თუმცა მრავალატომიან ატომებში წყალბადის ატომისაგან განსხვავებით, ელექტრონის ენერჯია დამოკიდებულია არა მარტო მთავარ კვანტურ რიცხვზე n -ზე, არამედ აგრეთვე l ორბიტალურ რიცხვზე. ამ მხრივ აღსანიშნავია, რომ მრავალელექტრონიანი ატომებისათვის ერთელექტრონიან ტალღურ ფუნქციებში შენახულია კუთხური ნაწილები და შეცვლილია რადიალური ნაწილები.

2. 4. 5. ელექტროუარყოფითობა და პიბრიდიზაცია

2. 4. 5. 1. ელექტროუარყოფითობა

ცნობილია, რომ ატომების ელექტროუარყოფითობაზე არსებითად დამოკიდებულია ნივთიერების ბევრი ფიზიკური და ქიმიური თვისება.

ატომის (ან ატომთა ჯგუფის) ეს თვისება განსაზღვრავს სისტემის უნარს გადავიდეს უარყოფითი მუხტის მქონე მდგომარეობაში.

ელექტროუარყოფითობის სიდიდის რიცხობრივი მნიშვნელობის განსაზღვრა დამოკიდებულია მეთოდებზე, რომლებიც ჩამოაყალიბეს ლ. პოლინგმა, რ. მალიკენმა, რ. სანდერსენმა და სხვ.

ლ. პოლინგის მეთოდი დაკავშირებულია AB ორატომიანი მოლეკულის კოვალენტური სტრუქტურის ენერჯიის გამოთვლასთან. ირკვევა, რომ პიბოტეტური მოლეკულის ენერჯიის მიხსლოებითი გამოთვლა შეიძლება ორი გზით:

$$E_s(A-B) = \frac{1}{2} [E(A-A) + E(B-B)]$$

შემთხვევა, როცა $E(A-A)$ და $E(B-B)$ შედარებით მცირედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან,

$$E_s(A-B) = \sqrt{E(A-A) \cdot E(B-B)}$$

შემთხვევა, როცა $E(A-A)$ და $E(B-B)$ განსხვავდება ერთმანეთისაგან.

იმ პირობებში, როდესაც E_A და E_B მოლეკულის ნამდვილი ენერგია ერთმანეთისაგან არსებითად განსხვავდება, მაშინ მოლეკულის სრულ ტალღურ ფუნქციაში აღირიცხება კოვალენტურ მდგენელთან ერთად აგრეთვე იონური წევრი. უმარტივეს შემთხვევაში Ψ_{AB} მოლეკულის სრული ტალღური ფუნქცია უდრის:

$$\Psi_{AB} = a\Psi_{A-B} + b\Psi_{A+B}$$

იონური რეზონანსის ენერგია, რომელიც წარმოადგენს სხვაობას მოლეკულის ენერგიის ექსპერიმენტულად განსაზღვრულ და კოვალენტური სტრუქტურისათვის გამოთვლილ ენერგიების სიდიდეთა შორის სხვაობას, დამოკიდებულია ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობების სხვაობაზე. ლ. პოლინგმა დაასაბუთა, რომ მოლეკულაში შემავალი ატომების ელექტროუარყოფითობების სხვაობა იონური რეზონანსის ენერგიისაგან კვადრატული ფესვის პროპორციულია. ლ. პოლინგის მიდგომის საილუსტრაციოდ მოგვყავს ქლორისა და წყალბადის ატომების ელექტროუარყოფითობების სხვაობის გამოთვლა. ამ შემთხვევისათვის გამოვთვალოთ HCl მოლეკულის თეორიული ენერგია კოვალენტური სტრუქტურისათვის, როგორც გეომეტრიული საშუალო H_2 და Cl_2 ენერგიებს შორის:

$$E_1(HCl) = \sqrt{E(H-H) \cdot E(Cl-Cl)} = \sqrt{458 \cdot 240} = 331 \text{ კკოული.მოლი}^{-1}$$

HCl რეალური მოლეკულის ენერგია უდრის 428 კკოული.მოლი⁻¹, აქედან რეზონანსული ენერგია ტოლია:

$428 - 331 = 97$ კკოული. მოლი⁻¹ და ელექტროუარყოფითობების სხვაობა.

$$x_{Cl} - x_H = \sqrt{\frac{97}{96,52}} \approx 1,0$$

97 კკოული. მოლი⁻¹ გაყოფილია 96,52-ზე, იმისათვის, რომ გადავიყვანოთ ეს სიდიდე ელექტრონვოლტებში.

აგრეთვე შეიძლება გამოვთვალოთ $E_1(HCl)$, როგორც საშუალო არითმეტიკული:

$$E_1(HCl) = \frac{1}{2}(458 + 240) = 349 \text{ კკოული. მოლი}^{-1}, \text{ მაშინ რეზონანსული ენერგია იქნება ტოლი}$$

ნანსული ენერგია იქნება ტოლი

$$428 - 349 = 79 \text{ კგოული} \cdot \text{მოლი}^{-1}.$$

და

$$x_{Cl} - x_H = \sqrt{\frac{79}{96,52}} = 0,90$$



ქლორისა და წყალბადის ატომების ელექტროუარყოფითობების სხვაობის გამოთვლა ორივე მიდგომით იძლევა ახლომდგომ შედეგებს. თუ ერთ-ერთი ელემენტის ელექტროუარყოფითობა ცნობილია (ან მიღებულია გარკვეული სიდიდის ტოლად), მაშინ შეიძლება დანარჩენი ატომებისათვის ამ სიდიდეების გამოთვლა. ვთქვათ, ჩვენს შემთხვევაში წყალბადის ატომისათვის $x_H = 2,1$, მაშინ $x_{Cl} \approx 3,0 - 3,1$. ლ. პოლინგის ცხრილებში $x_{Cl} = 3,0$. არსებული განსხვავება არის განპირობებული ჩვენი გამოთვლის მიახლოებითი ხასიათით.

რ. მალიკენის მიხედვით, ელექტროუარყოფითობა x_a არის I ატომის იონიზაციის ენერჯისა და A ელექტრონისაღმი სწრაფვის ჯამის პროპორციული:

$$x_a = K(I + A)$$

რ. სანდერსენის თანახმად, ელექტროუარყოფითობა დამოკიდებულია ატომებში ელექტრონების სიმკვრივეზე

$$x_s = \frac{Z}{\frac{4}{3} \pi r^3},$$

სადაც Z არის ელექტრონების რიცხვი, r —ატომის კოვალენტური რადიუსი ან იონის შემთხვევაში მისი რადიუსი. მცირე ზომის ატომებს ახასიათებს ელექტრონების დიდი სიმკვრივე.

ა. ლ. ოლრედისა და ე. გ. როზოვის თანახმად, ელექტროუარყოფითობა გადმოგვეცემს იმ ძალას, რომელიც მოქმედებს ატომის ბირთვსა და ელექტრონებს შორის. ელექტროუარყოფითობისათვის მათ მიერ მოცემულ ფორმულას აქვს შემდეგი სახე:

$$x = \frac{3590 Z^*}{r^2} + 0,744$$

აქ Z^* არის ეკრანირებული ბირთვის მუხტი, r —კოვალენტური რადიუსი პმ-ით (პიკომეტრებით).

ელექტროუარყოფითობის რიცხობრივი მნიშვნელობები (შესადარის ერთეულში) ზოგიერთი ელემენტისათვის მოცემულია 2.07 ცხრილში საერთოდ ირკვევა, რომ ერთი და იმავე ატომების ელექტროუარყოფითობა სხვადასხვა მოლეკულაში განსხვავებულია ერთმანეთთან და არსებითად დამოკიდებულია მათი ელექტრონების პიბრეზიონული ტიპზე

ცხრილი 2.07

ელექტროუარყოფითობების მნიშვნელობები ზოგიერთი ელემენტისათვის

ელემენტი	ელექტროუარყოფითობა მალიენის მიხედვით*	ელექტროუარყოფითობა პოლინგის მიხედვით
F	3,9	4,0
Cl	3,10	3,0
Br	2,86	2,8
I	2,54	2,5
H	2,66	2,1
Li	1,01	1,0
Na	0,96	0,9
K	0,81	0,8
Rb	0,78	0,8
Cs	0,73	0,7
Be	1,7	1,5
Mg	1,4	1,3
B	1,6	2,0
Al	1,2	1,6
C	2,3	2,6
Si	1,8	1,9
Ge	1,7	2,0
O	2,8	3,4
N	2,7	2,55
S	2,3	2,6
Se	2,2	2,6

* ელექტროუარყოფითობა, მალიენის მიხედვით, არის გამოთვლილი განტოლებით $x_B = \frac{E_1 + E_2}{523}$, აქ E_1 არის იონიზაციის პირველი პოტენციალი და E_2 წარმოადგენს სწრაფვას ელექტრონისადმი. ეს სიდიდეები გამოსახულია კეული. პოლი-1 ერთეულებით.



განვიხილოთ როგორ იცვლება თვისებრივად ნახშირბადის ატომის ელექტროუარყოფითობა სხვადასხვა ჰიბრიდიზაციაში. უფრო დაბალი ტეტრაედრული ჰიბრიდიზაციის პირობებში s -ორბიტალის ელექტროუარყოფითობა ახლოს არიან ერთმანეთთან. წყალბადის ატომების ელექტროუარყოფითობა ახლოს არიან ერთმანეთთან. წყალბადის ატომები დაკავშირებული ტრიგონალურ ჰიბრიდიზაციაში მყოფ ნახშირბადის ატომთან უფრო მოძრავია. ამ შემთხვევაში ნახშირბადის ატომისათვის s -ორბიტალის წილი ($1/3$) მეტია sp^2 -ჰიბრიდიზაციასთან შედარებით და ნახშირბადის ატომის ელექტროუარყოფითობა მეტია წყალბადის ატომის უარყოფითობაზე. დიგონალური ჰიბრიდიზაციის შემთხვევაში კიდევ უფრო მეტად არის გაზრდილი s -ორბიტალის წილი. ამის გამო, აცეტილენის მოლეკულის წყალბადის ატომებს აქვს აშკარა მკაფური ბუნება.

საინტერესოა, რომ ამინების ფუძე ხასიათი არსებითად, დამოკიდებულია აზოტის ატომის ელექტროუარყოფითობაზე. რაც უფრო მეტია აზოტის ელექტროუარყოფითობა, მით უფრო ნაკლებია მისი ფუძიანობა ფუძიანობაში შეიძლება გავიგოთ—აზოტის ატომის უნარი გაუნაწილოს თავისი განუყოფელი წყვილი წყალბადის იონს.

რ. მალიკენის და ხ. ხ. ჯაფს მიერ რაოდენობრივად შეფასებულია ჰიბრიდიზაციის გავლენა ატომის ელექტროუარყოფითობაზე. ასე, მაგალითად, ნახშირბადისა და აზოტის ატომებისათვის ელექტროუარყოფითობა sp^2 -ტიპისათვის შესაბამისად უდრის 2,48 და 3,68, sp^3 ტიპისათვის 2,75 და 4,3 და sp -ტიპისათვის 3,29 და 5,07. უფრო დაწვრილებით ცნობებს შეიძლება გავცნოთ წიგნში Д.ж. Хьюи, Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Москва. „Химия,“ 1987, გვ. 114 და სხვა.

2. 4. 6. ბაზისური ტალღური ფუნქციები

ბაზისურ ტალღურ ფუნქციებად მიჩნეულია ისეთი ატომური ტალღური ფუნქციები, რომლებსაც იყენებენ მოლეკულური ტალღური ფუნქციების შესადგენად. აქ, როგორც წესი, გამოყენებულია ე. წ. ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციების მეთოდი.

განვიხილოთ ლითიუმის ჰიდრიდის LiH მოლეკულური ტალღური ფუნქციის შედგენის მაგალითი. წყალბადის ატომს აქვს ერთი ელექტ-

რონი 1s მდგომარეობაში და მისი ტალღური ფუნქცია გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\psi_{1s}(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

ლითიუმის ატომის ელექტრონულ გარსში არის სამი ელექტრონი და მისი სტრუქტურა ასეთია



დავახსიათოთ ამ ელექტრონების რადიალური ტალღური ფუნქციები სლუტერის მიხედვით:

$$\psi_{1s}(\text{Li}) = N_1 \cdot e^{-\xi_1 r}$$

$$\psi_{2s}(\text{Li}) = N_2 \cdot r e^{-\xi_2 r}$$

$\psi_{2s}(\text{Li})$ ტალღური ფუნქციისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ დაზუსტებული გამოსახულება, მაგრამ საკითხის თვისებრივი განხილვისათვის ამას მნიშვნელობა არა აქვს.

თუ გაპოვითვლით შემდეგ გადაფარვის ინტეგრალებს

$$S[\psi_{1s}(H)\psi_{1s}(\text{Li})] \text{ და } S[\psi_{1s}(H)\psi_{2s}(\text{Li})],$$

მაშინ დავინახავთ, რომ ყველაზე მეტია მეორე ინტეგრალის მნიშვნელობა, რომელიც გადმოგვცემს წყალბადის 1s-ელექტრონის გადაფარვას (ურთიერთქმედებას) ლითიუმის 2s-ელექტრონთან. პირველი ინტეგრალი უმნიშვნელოა, რაც იმას ნიშნავს, რომ წყალბადის 1s-ელექტრონის ლითიუმის 1s-ელექტრონთან ურთიერთქმედების მხედველობაში მიღება არ არის აუცილებელი. აქედან გამომდინარე, LiH მოლეკულისათვის ბაზისურ ტალღურ ფუნქციებად უნდა გამოვიყენოთ წყალბადის $\psi_{1s}(H)$ ტალღური ფუნქცია და ლითიუმისათვის $\psi_{2s}(\text{Li})$ -ტალღური ფუნქცია, მაშინ მოლეკულურ ტალღურ ფუნქციას ლითიუმის ჰიდრიდისათვის ექნება შემდეგი სახე:

$$\psi_1(\text{LiH}) = c_1 \psi_{2s}(\text{Li}) + c_2 \psi_{1s}(H)$$

ეს ფუნქცია შეესაბამება შემაკავშირებელ (ბმის) ორბიტალს. გამოთვლი (ანტიბმის) ორბიტალის სახე იქნება ასეთი:

$$\psi_2(\text{LiH}) = c_3 \psi_{2s}(\text{Li}) - c_4 \psi_{1s}(H)$$

ახლა გადავიღეთ ბერილიუმის ჰიდრიდის BeH_2 წრფე მოლეკულაზე. ბერილიუმის ატომის გარსი ვალენტურ მდგომარეობაში (სასაბუნებო სტრუქტურით) $(1s)^2 2s2p$, ე. ი. მას აქვს $2s$ - და $2p$ -ელექტრონები. H_a და H_b წყალბადის ატომებში $1s$ -ელექტრონით. აქედან გამოვძინარე, მივიღებთ ორ შემაკავშირებელ ტალღურ ფუნქციას:

$$\Psi_1(s,s) = c_1 \Psi_{2s}(\text{Be}) + c_2 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b)]$$

$$\Psi_2(s,p) = c_3 \Psi_{2p}(\text{Be}) + c_4 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b)]$$

და ორ გამთიშავ ტალღურ ფუნქციას:

$$\Psi_3^*(s,s) = c_5 \Psi_{2s}(\text{Be}) - c_6 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b)]$$

$$\Psi_4^*(s,p) = c_7 \Psi_{2p}(\text{Be}) - c_8 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b)]$$

საინტერესოა, აგრეთვე, მეთანის მოლეკულის შემოხსენებული მიდგომით განხილვა. ამ შემთხვევაში ნახშირბადის ატომის $2s$ და $2p$ -ელექტრონები $[\text{C}$ ატომის ელექტრონული გარსი ძირითად მდგომარეობაში არის $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$] ურთიერთქმედებენ ოთხი წყალბადის ატომის $1s$ ელექტრონებთან.

დავახასიათოთ ჯერ ნახშირბადის ატომის $2s$ -ელექტრონის ურთიერთქმედება (გადაფარვა) წყალბადის ოთხი ატომის $1s$ -ელექტრონებთან. შესაბამისი ბმის (შემაკავშირებელი) და ანტიბმის (გამთიშავი) ტალღური ფუნქციები ასე გამოისახება:

$$\Psi_1(\sigma_g) = c_1 \Psi_{2s}(\text{C}) + c_2 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b) + \Psi_{1s}(\text{H}_c) + \Psi_{1s}(\text{H}_d)]$$

$$\Psi_2(\sigma_g^{*ab}) = c_3 \Psi_{2s}(\text{C}) - c_4 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b) + \Psi_{1s}(\text{H}_c) + \Psi_{1s}(\text{H}_d)]$$

Ψ_{2p_z} ორბიტალის წყალბადის $\Psi_{1s}(\text{H})$ ორბიტალთან ურთიერთქმედების განხილვისას შევხვდებით უნდა მივიღოთ, რომ Ψ_{2p_z} ორბიტალის დადებითი ნაწილი გადაიფარება $\Psi_{1s}(\text{H}_a)$ და $\Psi_{1s}(\text{H}_b)$ ორბიტალებთან და უარყოფითი ნაწილი $\Psi_{1s}(\text{H}_c)$ და $\Psi_{1s}(\text{H}_d)$ ორბიტალებთან. შესაბამის ტალღურ ფუნქციებს ექნება შემდეგი სახე:

$$\Psi(\sigma_g^b) = c_5 \Psi_{2p_z}(\text{C}) + c_6 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b) + \Psi_{1s}(\text{H}_c) + \Psi_{1s}(\text{H}_d)]$$

$$\Psi(\sigma_g^{*ab}) = c_7 \Psi_{2p_z}(\text{C}) - c_8 [\Psi_{1s}(\text{H}_a) + \Psi_{1s}(\text{H}_b) - \Psi_{1s}(\text{H}_c) - \Psi_{1s}(\text{H}_d)]$$

ასეთივე წესით შეიძლება შევადგინოთ დანარჩენი 4 ტალღური

ფუნქცია. მეთანის მოლეკულისათვის ჩვენ გვექნება 8 მოლეკულური ორბიტალი.

საჭიროა ატომურ-ტალღური ფუნქციების დაბალანსება. საწინააღმდეგო შემთხვევაში ადგილი ექნება ქიმიურ ბმაში ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილებას. ასე მაგალითად, ფოსფორის და ჟანგბადის ატომებს შორის ქიმიურ ბმაში გამოყენებული ტალღური ფუნქციები $(sp^3)_p + (sp^3)_o$ და $(sp)_p + (sp)_o$ დაბალანსირებულია და მეორე შემთხვევაში $(sp^3)_p + (sp)_o$ და $(sp)_p + (sp^3)_o$ არადაბალანსირებულია.

2. 5. მიმართული ვალენტობა, s , p - და d -მიმართი ბმა.
 ლინეარ-აქსიატორული ბმა

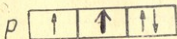
ზემოთ ჩვენ გავარკვეეთ, რომ s -, p -, d -და f — ელექტრონების შესაბამის „ელექტრონულ ღრუბლებს“ მათთვის დამახასიათებელი გეომეტრიული სახე აქვს გარკვეული გეომეტრიული დახასიათება აქვს აგრეთვე ჰიბრიდულ ატომურ ორბიტალებს, რომლებიც შედიან sp -, sp^2 -, sp^3 - და სხვა ჯგუფების შემადგენლობაში. აქედან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ქიმიურ ვალენტობას უნდა ჰქონდეს სივრცეში მიმართული ხასიათი.

ამ მოსაზრების უკეთ გასაგებად მაგალითისათვის განვიხილოთ ჟანგბადის ატომის ვალენტობის მიმართულება მისი ელექტრონული გარსის აგებულებიდან გამომდინარე:



$1s^2$ -და $2s^2$ -ელექტრონები ქმნიან ჩაკეტილ უჯრედებს და ნაკლებად მონაწილეობენ ქიმიური ბმების შექმნაში.

ჟანგბადის გარე ოთხი p -ელექტრონი ისეთნაირად არის განაწილებული p -უჯრედის „ქვეუჯრედებში“, რომ ერთი მათგანი დაკავებულია ორი ელექტრონით (ე. ი. შევსებულია) და დანარჩენ „ქვეუჯრედებში“ არის თითო-თითო ელექტრონი:



ნახ. 14.

თუ წარმოვიდგენთ, რომ ორი გაწყვილებული ელექტრონის მიერ

დაკავებულია $2p_z$ -ორბიტალი, მაშინ დანარჩენი ორი ელექტრონი და-
ხასიათებული იქნება $2p_x$ და $2p_y$ ატომური ორბიტალებით.

რადგანაც $2p_z$ —„ქვეუჯრედში“ ორი ელექტრონი ~~დასრულებულია~~,
ქიმიურ ბმვაში მონაწილეობას მიიღებენ $2p_x$ - და $2p_y$ -
რომელთა ორბიტალების დერძების მიმართულება ემთხვევა x და y
კოორდინატთა ღერძებს.

როდესაც წყალბადის ორი ატომი მიუახლოვდება ეანგბადის ატომს
მოსალოდნელია მათი ურთიერთქმედება $2p_x$ - და $2p_y$ -ელექტრონების
ღრუბლებთან. ამ გამარტივებული მიდგომის საფუძველზე ეანგბადისა
და წყალბადის ატომების ურთიერთქმედების შედეგად წარმოშობილ
წყლის მოლეკულას უნდა ჰქონდეს სამკუთხედის ფორმა და HOH კუთ-
ხე უნდა იყოს ახლოს 90° -თან.

სინამდვილეში წყლის მოლეკულაში HOH კუთხე მეტია, 90° -ზე
და უდრის $104^\circ 31'$. კუთხის ასეთი სადიდე შეიძლება აიხსნას წყალბადის
ატომების განზიდვით. მაგრამ ხშირად ამჯობინებენ ისეთ მოდელს, რომელ-
შიც ეანგბადის ატომის ელექტრონების განუყოფელი წყვილები ($2s^2$, $2p^2$
იკავებენ ტეტრაედრულ ადგილმდებარეობას. თუ შევადარებთ ქიმიურ
ბმებს შორის კუთხეს შემდეგ ჰიდრიდებში: NH_3 , CH_4 და H_2O , მაშინ
დავინახავთ, რომ მოლეკულაში ქიმიური ბმის შეცვლა ელექტრონული
წყვილით განაპირობებს ბმებს შორის კუთხის შემცირებას. ამასთან და-
კავშირებით, უნდა აღინიშნოს, რომ, თუ HCH კუთხე CH_4 -ში
უდრის $109,5^\circ$, HNH კუთხე NH_3 -ში ტოლია $107,1^\circ$. თუ მოლეკუ-
ლაში იქნება წარმოდგენილი მეორე განუყოფელი წყვილი, როგორც
ეს არის H_2O -ის შემთხვევაში, მაშინ კუთხე შემცირდება 104° -მდე.

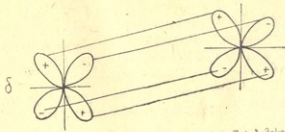
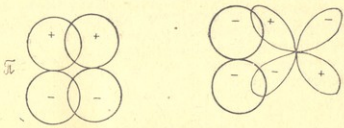
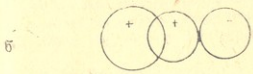
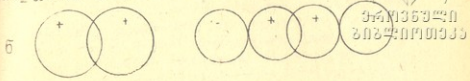
ატომური ორბიტალების გადაფარვისას წარმოიქმნება ქიმიური ბმე-
ბი, რომლის თვისებები დამოკიდებულია ატომური ორბიტალების ბუ-
ნებაზე და გადაფარვის ხასიათზე.

σ -ქიმიური ბმის (ანუ σ -ბმის) დროს ადგილი აქვს: s - და s - ღრუბ-
ლების, s - და p -ღრუბლების და სხვა. ღრუბლების გადაფარვას. ეს
შემთხვევები მოცემულია 2.12 ნახაზზე.

π -ქიმიური ბმის განზორციელებისას (იხ. ნახ. 2.12) ატომური ორ-
ბიტალების უფრო ნაკლებ გადაფარვას აქვს ადგილი.

გადაფარვის კიდევ უფრო ნაკლები ხარისხით ხასიათდება δ - ქიმიუ-
რი ბმები. ირკვევა, რომ ქიმიური ბმის ენერგია გადაფარვის ხარისხის
სიმბატურია.

ქიმიური ბმების ასეთი კლასიფიკაცია იმით არის სასარგებლო, რომ ჩვენ შეგვიძლია ქიმიური ბმები უჯერ ნაერთებში წარმოვადგინოთ



ნახ. 2.12. σ , π და δ ქიმიური ბმების შესაბამისი სქემები.

σ - და π ბმების საშუალებით. ასე, მაგალითად, ორმაგი ბმა წყვილურში შეიძლება მივიჩნიოთ σ - და π -ბმების „ჯამის“ ტოლად. სამმაგი ქიმიუ-

რი ბმა აცტილენში განვიხილოთ როგორც σ - და როცა τ -ბმების „ჯამი“ და ა. შ. ბ—ბმებს ჩვენ ვხედვით მრავალბირთვიან კომპლექსურ ნერთებში. რასაკვირველია, მოლეკულაში ჯერადი ქიმიური ბმების ასეთი აღწერა ერთადერთი არ არის.

დონორ-აქცეპტორული ბმის დახასიათებამდე განვიხილოთ ერთნაირი ატომის ურთიერთქმედება, რომლის შედეგად მიიღება არაპოლარული ქიმიური ბმა. ამ პირობებში ატომების შეერთებისას წარმოიქმნება ელექტრონული ღრუბელი, რომელიც ერთნაირად ეკუთვნის, როგორც ერთს ისე, მეორე ატომს. ამავე დროს, ელექტრონული ღრუბლისა და ბირთვების (დადებითი მუხტების) სიმძიმის ცენტრები ერთმანეთს განსხვავებული ქიმიური ბუნების (ელექტროუარყოფითობების) ატომების შეხვედრისას უნდა წარმოიშვას ქიმიური ბმა, რომელიც პოლარულია. ამასთან, რაც მეტია ატომების ელექტროუარყოფითობების სხვაობა, მით უფრო პოლარულია მიღებული ბმა. ზღვრულ შემთხვევაში შექმნილი ბმა შეიძლება იყოს თითქმის იონური ან იონური.

ზოგჯერ მოლეკულას აქვს უნარი შევიდეს ურთიერთქმედებაში ატომთან (იონთან) არსებული განუყოფელი წყვილის ხარჯზე. ამ დროს მოლეკულა (დონორი) გარკვეულწილად გადასცემს თავის განუყოფელ წყვილს ატომს (იონს), რომელიც აქცეპტორის როლში გამოდის. არის აგრეთვე ცნობილი ქიმიური ბმის განხორციელების მაგალითები, როდესაც დონორად გვევლინება ატომი. ასეთ სიტუაციაში წარმოიქმნება დატიური ქიმიური ბმა.

ა მ ო ც ა ნ ე ბ ი

2.1. რა პირობას უნდა პასუხობდეს კუთხის ფუნქცია $\psi = A \sin m\varphi$, რომ ის იყოს შრედიანგერის განტოლების შესაძლებელი ამოხსნა?

2.2. აიღეთ $(YZ)_{11}$ და $(YZ)_{1-1}$ მნიშვნელობები 2.2. ცხრილიდან და დაამტკიცეთ, რომ მათი ჯამი ნამდვილი სიდიდეა.

2.3. შეადგინეთ ცხრილი, რომელშიც მოცემული იქნება ψ_{2px} და ψ_{2py}^2 მნიშვნელობები შემდეგი კუთხეებისათვის $\varphi = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ და 90° .

2.4. 2.3 ცხრილში მოცემული მონაცემებით გამოთვალეთ ψ_{dx^2} და ψ_{dxy} მაქსიმალური მნიშვნელობა $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ ერთეულებით.



- 2.5. გარკვეეთ, არის თუ არა $\psi_{d_{z^2}}$ ტალღური ფუნქცია სიმეტრიული x ღერძის მიმართ.
- 2.6. დაადგინეთ სლექტრისეული ტალღური ფუნქციები ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} და ψ_{2p_z} ბორისა და ალუმინის ატომებისათვის.
- 2.7. სლექტრის ენერჯის ფორმულის გამოყენებით გამოთვალეთ ჰელიუმის ატომის ენერჯის სიდიდე და პირველი იონიზაციის პოტენციალი.
- 2.8. გამოთვალეთ ელექტრონსა და ბირთვშორის მანძილის კვადრატის საშუალო მნიშვნელობა წყალბადის ატომის ძირითადი ენერგეტიკული მდგომარეობისათვის.
- 2.9. დაასაბუთეთ, რომ წყალბადის ატომის $1s$ და $2s$ მდგომარეობების შესაბამისი ფუნქციები ორთოგონალურია.
- 2.10. დაამტკიცეთ ψ_{2p_x} და ψ_{2p_z} ტალღური ფუნქციების ორთოგონალობა.

თ ა ვ ი III

**ტალღური განტოლების ამოხსნის მიახლოებითი
მეთოდები**

შრედინგერის განტოლების ზუსტი ამოხსნა შესაძლებელია მხოლოდ უმარტივესი სისტემებისათვის. ასეთებია: წყალბადისა და წყალბადმაგვარი ატომები, წყალბადის მოლეკულური იონი. აქედან გასაგებია ის დიდი მნიშვნელობა, რომელიც ენიჭება მიახლოებით მეთოდებს კვანტური ქიმიისათვის საინტერესო საკითხების შესასწავლად. ასეთი მეთოდების საფუძველზე მოცემული სისტემებისათვის უნდა ეიპოვოთ შესაბამისი შრედინგერის განტოლების მიახლოებითი ამოხსნა, რომელიც ახლოს იქნება ზუსტ ამოხსნასთან. ამ მხრივ, მეტად მნიშვნელოვანია და ფართოდ გამოყენებულია ტალღური განტოლების ამოხსნის ორი მეთოდი. პირველი მიდგომა გულისხმობს შეშფოთების თეორიის გამოყენებას, ხოლო მეორე გზა დაფუძნებულია ვარიაციულ მეთოდზე.

3.1. უაუზოთაის თეორია

3.1.1. არაგადაგვარებული ნულოვანი მიახლოების შემთხვევა

განვიხილოთ სისტემა, რომლის შესაბამისი ტალღური განტოლების ამოხსნა არ არის ცნობილი. დავწეროთ ამ სისტემის ტალღური განტოლება ოპერატორულ ფორმაში:

$$H\psi = E\psi \quad (3.01)$$

დავუშვათ, რომ ჩვენთვის ცნობილია ტალღური განტოლების ამოხსნა სისტემისათვის, რომლის მდგომარეობა გამოისახება განტოლებით:

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (3.02)$$

აგრეთვე დაეუშვათ, რომ სრული ენერჯის ოპერატორი H მტკარად განსხვავდება H ოპერატორისაგან. ასეთ შემთხვევებს ჩვენ ხშირად ვხვდებით. ასე, მაგალითად, თუ მოლეკულა მოთავსებულია მოლეკულის შიგნით მოქმედ ველებთან შედარებით სუსტ გარე ველში, მაშინ საკვლევი სისტემის მახასიათებელი სიდიდეები (მოლეკულის შემთავსებულ ცალკეულ ატომებს შორის ქიმიური ბმის ენერჯიები, სპექტრების ხასიათი და სხვა) იცვლება შედარებით უმნიშვნელოდ. ასეთ პირობებში ზემომოყვანილი დაშვება სავსებით სამართლიანად შეიძლება ჩაეთვალოს, ხოლო სისტემას, რომელიც გამოისახება (3.01) განტოლებით, ვუწოდოთ შეშფოთებული სისტემა. შეშფოთების თეორიის ამოცანას შეადგენს იმის განსაზღვრა, თუ როგორ იცვლება მცირე შეშფოთების შედეგად სისტემის ენერჯეტიკული დონეები და შესაბამისი ტალღური ფუნქციები. ხშირად (3.02) განტოლების ამოხსნას უწოდებენ (3.01) ტალღური განტოლების ამოხსნის ნულოვან მიახლოებას.

(3.01) განტოლების მიახლოებითი ამოხსნის დროს ჩვენ ვხვდებით ორ შემთხვევას: (3.02) განტოლების ამოხსნა არ არის გადაგვარებული, ე. ი. სისტემის E_i^0 ენერჯიის ყოველ გარკვეულ მნიშვნელობას ერთი გარკვეული სახის ტალღური ფუნქცია შეესაბამება. ამასთან, არის შემთხვევები, როდესაც E_i^0 -ის გარკვეულ მნიშვნელობას შეესაბამება რამდენიმე ψ_i ტალღური ფუნქცია (გადაგვარების შემთხვევა). გავარჩიოთ პირველი მათგანი.

(3.01) ტალღური განტოლების შესაბამისი H ოპერატორი შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი ჯამის სახით:

$$H = H_0 + h, \quad (3.03)$$

სადაც h არის შეშფოთების ოპერატორი. h ოპერატორი H_0 -თან შედარებით გაცილებით უფრო მცირეა. აქედან გამომდინარე, შეიძლება მიახლოებით დაეუშვათ, რომ ψ_i არ იცვლება საგრძნობლად, როდესაც გადავივიართ (3.01) განტოლების შესაბამის სისტემაზე, რომლის ამოხსნას ვეძებთ. სხვანაირად რომ ვთქვათ (3.02) განტოლებით აღწერილი სისტემიდან (3.01) განტოლების შესაბამის სისტემაზე ვადასვლისას მხედველობაში არ არის მიღებული სისტემის ელექტრონული ღრუბლის საგრძნობი დეფორმაცია h შეშფოთების ოპერატორით გამოსახულ ველში.

პირველი მიახლოებით (3.01) განტოლების შესაბამისი სისტემის ენერგია შეიძლება წარმოვადგინოთ როგორც E_1 ენერგია, რომელსაც ემატება h ოპერატორით გამოსახულ ველთან ურთიერთქმედების ენერგია. ასეთი დასკვნა შეიძლება მივიღოთ შემდეგი განხილვის საფუძველზე.

(3.01) განტოლება გადავწეროთ შემდეგნაირად:

$$(H_0 + h)\psi_i = E_i\psi_i \quad (3.04)$$

თუ ამ განტოლებას გავამრავლებთ ψ_i ტალღური ფუნქციის შეუღლებულ ψ_i^* ფუნქციაზე და მოვახდენთ მიღებული გამოსახულების ინტეგრირებას მთელ სივრცეზე, მაშინ მივიღებთ:

$$\int \psi_i^* (H_0 + h)\psi_i d\tau = E_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau \quad (3.05)$$

იმ შემთხვევაში, როდესაც ψ_i ტალღური ფუნქცია ნორმირებულია და მიახლოებით უდრის ψ_i^* ს, მაშინ

$$E_i \simeq \int \psi_i^* H_0 \psi_i d\tau + \int \psi_i^* h \psi_i d\tau.$$

$$E_i \simeq E_i^0 + \int \psi_i^* h \psi_i d\tau \quad (3.06)$$

(3.06) გამოსახულებაში $\int \psi_i^* h \psi_i d\tau$ წევრი წარმოადგენს სისტემის ენერგიის შესწორებას (შეშფოთებას) პირველი მიახლოებით. ამრიგად, შეშფოთების თეორიის მიხედვით განსახილველი ამოცანა დაიყვანება ისეთი უფრო მარტივი სისტემის განხილვაზე, რომლისთვისაც ცნობილია შესაბამისი შრედინგერის განტოლების ამოხსნა, ე. ი. სათანადო საკუთარი ფუნქციები და ენერგიის საკუთარი მნიშვნელობები.

3.1.2. ნულოვანი მიახლოება გადაგვარებულია

ეს შემთხვევა გულისხმობს იმას, რომ (3.02) სისტემის ენერგიის E_1 ერთ ვარკვეულ მნიშვნელობას შეესაბამება რამდენიმე ტალღური ფუნქცია. ეს ფუნქციები ჩვენ შეიძლება აღვნიშნოთ $\psi_{01}, \psi_{02}, \psi_{03}, \dots$ სახით. გადაგვარების მაგალითისათვის შეიძლება ვავიხსენოთ, რომ ატომის p -მდგომარეობის შემთხვევაში ენერგიის ერთ ვარკვეულ მნიშვნელობას უპასუხებს 3 ტალღური p -ფუნქცია (ψ_{p_x}, ψ_{p_y} და ψ_{p_z}), ენერგიის ერთსა და იმავე სიდიდეს უპასუხებს 5 ტალღური d -ფუნქცია ($\psi_{d_{xy}}, \psi_{d_{xz}}, \psi_{d_{yz}}, \psi_{d_{z^2}}, \psi_{d_{x^2-y^2}}$) და ა. შ.

აქედან გამოდინარე, თუ მივიღებთ მხედველობაში ტალღური ვანტოლების თვისებებს, მისი ზოგადი ამოხსნა შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

ქართული
ბიზნესი

$$\psi_0 = \sum_{i=1}^{l-k} c_i \psi_{0i}$$

(3.07) ვანტოლებაში c_i კოეფიციენტები ნებისმიერია მანამდე, სანამ სისტემა არ მოხდება შეშფოთების ველში, სადაც c_i კოეფიციენტების შერჩევა უნდა უპასუხებდეს სისტემის ენერჯის მინიმალურ მნიშვნელობას.

ვანეხილოთ სიმარტივისათვის ორჯერადად გადავარებული სისტემა, რომლის ტალღური ფუნქცია გამოისახება ვანტოლებით:

$$\psi_0 = c_1 \psi_{01} + c_2 \psi_{02} \quad (3.08)$$

დავუშვათ, რომ $\psi_1 = \psi_0$ და მოვიძებნოთ $\int \psi_0 \mathbf{H} \psi_0 d\tau$ გამოსახულების მინიმუმი, როდესაც ტალღური ფუნქცია ψ_0 არის ნორმირებული (ე. ი. $\int \psi_0^2 d\tau = 1$) და ნამდვილი.

ვარიაციული აღრიცხვის თანახმად უნდა მოიძებნოს $J = \int \psi_0 \mathbf{H} \psi_0 d\tau - E \int \psi_0^2 d\tau$ გამოსახულების ვარიაცია

$$\delta J = 0 \quad (3.09)$$

რაც ეკვივალენტურია J მნიშვნელობის მინიმუმის შემდეგი პირობების:

$$\frac{\partial J}{\partial c_1} = 0; \quad \frac{\partial J}{\partial c_2} = 0 \quad (3.10)$$

ე. ი. ψ_{01} და ψ_{02} ფიქსირებული ტალღური ფუნქციების პირობებში უნდა მოიძებნოს c_1 და c_2 კოეფიციენტების ისეთი მნიშვნელობები, რომლებიც უპასუხებს (3.10) პირობას. თუ დავწერთ უფრო დაწვრილებით J -ს მნიშვნელობას

$$J = \int [(c_1 \psi_{01} + c_2 \psi_{02}) \mathbf{H} (c_1 \psi_{01} + c_2 \psi_{02}) - E (c_1 \psi_{01} + c_2 \psi_{02})^2] d\tau \quad (3.11)$$

და მივიღებთ შემდეგ აღნიშვნებს:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_{01} \mathbf{H} \psi_{01} d\tau; & H_{22} &= \int \psi_{02} \mathbf{H} \psi_{02} d\tau; \\ H_{12} &= \int \psi_{01} \mathbf{H} \psi_{02} d\tau; & H_{21} &= \int \psi_{02} \mathbf{H} \psi_{01} d\tau, \\ S_{12} &= S_{21} = \int \psi_{01} \psi_{02} d\tau; & \int \psi_{01}^2 d\tau &= 1; \\ H_{12} &= H_{21}; & \int \psi_{02}^2 d\tau &= 1. \end{aligned} \quad (3.12)$$

აქ E არის საკუთარი განტოლების პარამეტრი. ჩვენს შემთხვევაში E არის H ოპერატორის საკუთარი მნიშვნელობა, მაშინ

$$\frac{\partial I}{\partial c_1} = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} - E(2c_1 + 2c_2 S_{12}) = 0$$

$$\frac{\partial I}{\partial c_2} = 2c_2 H_{22} + 2c_1 H_{12} - E(2c_2 + 2c_1 S_{12}) = 0 \quad (3.13)$$

ამ განტოლებების საფუძველზე მივიღებთ:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

მათემატიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ამ ორი განტოლების არსებობა c_1 და c_2 კოეფიციენტებისათვის გულისხმობს იმას, რომ ამ განტოლებების ამოხსნა შეიძლება ადვილად მოიძებნოს. თუკი მათ საფუძველზე შედგენილ (3.15) დეტერმინანტს გავუტოლებთ ნულს:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.15)$$

(3.15) დეტერმინანტის ამოხსნისას მივიღებთ შემდეგ განტოლებას:

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0 \quad (3.16)$$

კერძო შემთხვევაში, როდესაც $H_{11} = H_{22}$ (3.16) მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES_{12})^2 \quad (3.17)$$

თუ (3.17) განტოლების ორივე მხრიდან ამოვიღებთ ფესვს, მივიღებთ:

$$H_{11} - E = \pm (H_{12} - ES_{12})$$

საბოლოოდ ენერჯის მნიშვნელობა გამოისახება:

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}} \quad (3.18)$$

სამჯერადი გადაგვარებისათვის შესაბამის დეტერმინანტს აქვს შემდეგი სახე:



(3.19)
 ქართვის უნივერსიტეტი
 ბიზნისის ინსტიტუტი

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-E & H_{13}-E \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E & H_{23}-ES_{23} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-E \end{vmatrix} = 0$$

თუ სისტემა არის n -ჯერადად გადაგვარებული, მაშინ დეტერმინანტი შეიძლება გამოვსახოთ ზოგადი განტოლებით:

$$| H_{1n}-ES_{1n} | = 0 \quad (3.20)$$

(3.20) დეტერმინანტის ამოხსნის საფუძველზე მივიღებთ ამოცანის მიახლოებით გადაწყვეტას.

შეშფოთების თეორიის ვარიანტის გარდა, რომელიც ზემოთ იყო გარჩეული, გავეცნოთ კიდევ ერთ მიდგომას. ეს თეორია ცნობილია რელიე-შრედინგერის თეორიის სახელწოდებით.

განვიხილოთ თეორიის ის ნაწილი, რომელიც მოცემულია ფლარის, ციულიკეს მონოგრაფიებში და სხვა წყაროებში. შეუშფოთებელი და შეშფოთებული სისტემების ტალღური განტოლებები მოცემულია ქვემოთ:

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (3.20.01)$$

$$H\psi = E\psi \quad (3.20.02)$$

შეშფოთებული სისტემის ოპერატორი ტოლი იქნება

$$H = H_0 + h, \quad (3.20.03)$$

სადაც h შეშფოთების ოპერატორია, რომელიც შეიძლება გამოვსახოთ

$$h = \lambda V \quad (3.20.04)$$

აქ λ არის პარამეტრი ($\lambda < 1$) და V — ოპერატორი.

შეშფოთებული სისტემის ტალღური ფუნქცია და ენერგია წარმოვადგინოთ შემდეგი მწკრევების სახით:

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi' + \lambda^2\psi'' + \dots \quad (3.20.05)$$

$$E = E_0 + \lambda E' + \lambda^2 E'' + \dots \quad (3.20.06)$$

ამ განტოლებებში ψ' , ψ'' , ... და E' , E'' , ... წარმოადგენს ტალღურ ფუნქციაში და ენერგიაში პირველი, მეორე და უფრო მაღალი რიგის შესწორებებს. ამ შესწორებების გამოსახულებების მისაღებად

გამოვიყენოთ (3.20.05; 3.20.06) განტოლებები და ჩავსვათ ψ და E მნიშვნელობები (3.20.02) ფორმულაში:

$$(H_0 + \lambda V)(\psi_0 + \lambda \psi' + \lambda^2 \psi'' + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \left[\frac{1}{2} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \psi_n \right] \\ = (E_0 + \lambda E' + \lambda^2 E'' + \dots)(\psi_0 + \lambda \psi' + \lambda^2 \psi'' + \dots) \quad (3.20.07)$$

ახლა ვადავამრავლოთ ფრჩხილებში მდგომი (3.20.07) განტოლების წევრები და დავაჯგუფოთ λ სიდიდის ერთნაირი ხარისხის მქონე წევრები. ამ ოპერაციის ჩატარების შედეგად მივიღებთ შემდეგ განტოლებას:

$$(H_0 \psi_0 - E_0 \psi_0) + (H_0 \psi' + V \psi_0 - E_0 \psi' - E' \psi_0) \lambda + (V \psi' + H_0 \psi'' - E \psi'' - E' \psi' - E'' \psi_0) \lambda^2 + \dots = 0 \quad (3.20.08)$$

(3.20.08) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ:

$$\begin{aligned} H_0 \psi_0 &= E_0 \psi_0 && \text{ნულოვანი მიახლოება} \\ H_0 \psi' + V \psi_0 &= E_0 \psi' + E' \psi_0 && \text{პირველი რიგის მიახლოება} \\ V \psi' + H_0 \psi'' &= E_0 \psi'' + E' \psi' + E'' \psi_0 && \text{მეორე რიგის მიახლოება.} \end{aligned}$$

ვავამრავლოთ პირველი რიგის მიახლოების განტოლება ψ_0^* -ზე და მოვახდინოთ მიღებული ნამრავლის ინტეგრირება:

$$\int \psi_0^* H_0 \psi' d\tau + \int \psi_0^* V \psi_0 d\tau = E_0 \int \psi_0^* \psi' d\tau + E' \int \psi_0^* \psi_0 d\tau \quad (3.20.09)$$

თუ გავიხსენებთ ერმიტესული ოპერატორების თვისებებს და ψ_0 ტალღური ფუნქციის ნორმირებას:

$$\begin{aligned} \int \psi_0^* H_0 \psi' d\tau &= \int \psi' H_0 \psi_0^* d\tau = \int \psi' E_0 \psi_0^* d\tau = \\ &= E_0 \cdot \int \psi' \psi_0^* d\tau = E_0 \cdot \int \psi_0^* \psi' d\tau, \end{aligned}$$

ე. ი. (3.20.09) განტოლების მარცხენა მხარის პირველი წევრი უდრის მარჯვენა მხარის პირველ წევრს.

საბოლოოდ. (3.20.09) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$E' = \int \psi_0^* V \psi_0 d\tau$$

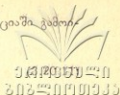
$\lambda E'' = \int \psi_0^* h \psi_0 d\tau$ წარმოადგენს ენერგიაში პირველ მიახლოებით შესწორებას.

აქედან გამომდინარე, შემოთავაზებული სისტემის ენერგია პირველი რიგის მიახლოებით ტოლია:

$$E = E_0 + \int \psi_0^* h \psi_0 d\tau \quad (3.20.10)$$

პირველი მიახლოებით შესწორება ტალღურ ფუნქციაში გამოი-
სახება:

$$\psi = \psi_0 + \sum_{i \neq k} \frac{h_{ik}}{E_k - E_i} \psi_0(i),$$



სადაც h_{ik} და E_k, E_i წარმოადგენს შემფოთების ოპერატორის მატ-
რიულ ელემენტს და შეუშფოთებელი სისტემის ენერგიებს.

შეშფოთებული სისტემის ენერგიების მეორე რივის შესწორება
შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი ფორმულით:

$$\lambda^2 E'' = \lambda^2 \sum_{i \neq k} \frac{V_{ik} \cdot V_{ki}}{E_k - E_i} \quad (3.20.12)$$

აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ შემფოთების თეორიის მოცემული
განტოლებები მართებულია მხოლოდ არაგადაგვარებული სისტემე-
ბისათვის.

3. 2. ვარიაციული მეთოდი

ტალღური განტოლების მიახლოებითი ამოხსნის მოძებნა აგრეთვე
შეიძლება ვარიაციული მეთოდის გამოყენებით.

გამოვსახოთ ტალღური განტოლება ოპერატორულ ფორმაში:

$$H\psi = E\psi$$

ვავარაუდოთ ეს განტოლება ტალღურ ფუნქციაზე და მოვახდინოთ
მიღებული გამოსახულების ინტეგრირება მთელ სივრცეზე. ამ ოპე-
რაციების ჩატარების შედეგად მივიღებთ ენერჯის შემდეგ გამოსა-
ხულებას:

$$\int \psi H \psi d\tau = E \int \psi^2 d\tau$$

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (3.21)$$

აქედან ჩანს, რომ ენერჯის გამოთვლისათვის საჭიროა ვიცოდეთ
 $\int \psi H \psi d\tau$ და $\int \psi^2 d\tau$ სიდიდეების მნიშვნელობები.

როგორც წესი, ვანსახილველი სისტემის ტალღური ფუნქციის
ზუსტი სახე არ არის ცნობილი და ამოცანის გადაწყვეტისათვის უნდა

მოიძებნოს ისეთი ტალღური ფუნქცია, რომელიც, რაც შეიძლება, უკეთესი მიახლოებით ავნიშებს სისტემის თვისებებს.

ვარიაციული მეთოდი ამტკიცებს, რომ ნებისმიერი ტალღური ფუნქციის გამოყენებით გამოთვლილი სისტემის ენერჯიკა ნუშტუტებს შემდეგ უტოლობას:

$$E \geq E_0$$

ე. ი. ვარიაციულ პრინციპზე დაყრდნობით გამოთვლილი ენერჯია არასდროს არ შეიძლება იყოს ზუსტ ენერჯიაზე E_0 -ზე ნაკლები.

საძიებელი მოლეკულური სისტემის ψ ტალღური ფუნქცია შეიძლება შევადგინოთ სხვადასხვა მიდგომის საფუძველზე, ცნობილი χ სასიხვი ატომური ტალღური ფუნქციების საშუალებით. ერთ-ერთი მათგანი არის სისტემის ტალღური ფუნქციის წარმოდგენა ატომური ტალღური ფუნქციების წრფივი კომბინაციის სახით:

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3 + \dots \quad (3.22)$$

(3.22) განტოლებიდან ჩანს, რომ ψ ტალღური ფუნქცია არსებითად არის დამოკიდებული c_1, c_2, c_3, \dots კოეფიციენტების მნიშვნელობებზე. განხილული მიდგომის საფუძველზე ψ_{H_2} წყალბადის მოლეკულის ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:

$$\psi_{H_2} = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad (3.23)$$

რადგანაც წყალბადის მოლეკულა მიიღება წყალბადის ატომების ურთიერთქმედებით, ბუნებრივია, რომ χ_1 და χ_2 ფუნქციებისათვის ჩვენ უნდა ავიღოთ შესაბამისი წყალბადური ატომური ტალღური ფუნქციები. უფრო რთული სისტემების შემთხვევაში ისევ უნდა გავითვალისწინოთ მოლეკულის ქიმიური შედგენილობა და მივიღოთ მოლეკულური ტალღური ფუნქცია ატომური ტალღური ფუნქციების გამოყენების საფუძველზე.

აღნიშნულიდან ჩანს, რომ მოლეკულის ტალღური ფუნქცია დამოკიდებულია χ_1, χ_2, \dots ატომური ტალღური ფუნქციების სახეზე და c_1, c_2, \dots კოეფიციენტების მნიშვნელობებზე. ამ სიდიდეებიდან χ_1, χ_2, \dots ფუნქციები ფიქსირებულია, მაგრამ შესაძლებელია კოეფიციენტების მნიშვნელობათა ცვლა. ეს მიდგომა იძლევა საშუალებას მოიძებნოს ψ მოლეკულური ტალღური ფუნქცია, რომელიც ახლოა სისტემის კვანძოვანი მოლეკულურ ტალღურ ფუნქციასთან.

ზემოთქმული გამოსახავს ვარიაციული მეთოდის შინაარსს. სიმარტივისათვის განვიხილოთ ორატომიანი მოლეკულური სისტემა, რომელიც ზოგადად ხასიათდება (3.23) სახის ტალღური ფუნქციით. შევიტანოთ ტალღური ფუნქციის (3.23) გამოსახულება სრული ენერჯის (3.21) განტოლებაში:

$$E = \frac{\int (c_1 x_1 + c_2 x_2) H (c_1 x_1 + c_2 x_2) d\tau}{\int (c_1 x_1 + c_2 x_2)^2 d\tau} \quad (3.24)$$

ენერჯის გამოსახულებაში შემავალი ინტეგრალები აღვნიშნოთ H და S ასოებით:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int x_1 H x_1 d\tau; & H_{12} &= \int x_1 H x_2 d\tau; \\ H_{22} &= \int x_2 H x_2 d\tau; & H_{21} &= \int x_2 H x_1 d\tau; \\ S_{11} &= \int x_1^2 d\tau; & S_{12} &= \int x_1 x_2 d\tau; \\ S_{22} &= \int x_2^2 d\tau; & S_{21} &= \int x_2 x_1 d\tau. \end{aligned} \quad (3.25)$$

შეიძლება იმის დამტკიცება, რომ $H_{12} = H_{21}$ (H ოპერატორი ერმიტისეულია). ადვილი გასაგებია, რომ $S_{12} = S_{21}$.

H_{1k} სიდიდეები ცნობილია H ენერჯის ოპერატორის მატრიცული ელემენტების, ხოლო S_{1k} — არაორთოგონალობის (ან გადაფარვის) ინტეგრალების სახელწოდებით. იმ შემთხვევაში, როდესაც ტალღური ფუნქციები ნორმირებულია, მაშინ $S_{11} = S_{22} = 1$.

თუ შევიტანთ (3.25) განტოლებების აღნიშვნებს, მაშინ ენერჯის (3.24) გამოსახულება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (3.26)$$

(3.26) განტოლება გვიჩვენებს, რომ ენერჯია არის c_1 და c_2 კოეფიციენტების ფუნქცია:

$$E = E(c_1, c_2) \quad (3.27)$$

როგორც ცნობილია, სტაბილური სისტემის ძირითადი მდგომარეობა ხასიათდება ენერჯის მინიმუმით. აქედან გამომდინარეობს, რომ ენერჯის შესაძლებელი მინიმალური მნიშვნელობა უნდა მოიძებნოს პირობებიდან:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{და} \quad \frac{\partial E}{\partial c_e} = 0 \quad (3.28)$$

(3.26) გამოისახელების გაწარმოებით მივიღებთ შემდეგ ვანტო-
ლებას:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11}-ES_{11})+c_2(H_{12}-ES_{12}) &= 0 \quad (3.29) \\ c_1(H_{21}-ES_{21})+c_2(H_{22}-ES_{22}) &= 0 \quad (3.30) \end{aligned}$$

აღნიშნულ ვანტოლებათა სისტემის ამოხსნით შეიძლება მივიღოთ ენერჯისა და c_1 და c_2 კოეფიციენტების მნიშვნელობები. ასეთი გამოთვლის შედეგად მიღებული E ენერჯის მინიმალური სიდიდე დამოკიდებულია შერჩეული x_1 და x_2 ატომურ-ტალღური ფუნქციების სახეზე. აქედან ცხადია, რომ სასინჯი ფუნქციების სწორ შერჩევას განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება.

c_1 და c_2 კოეფიციენტების არანულოვანი ამოხსნების შემთხვევაში (3.29; 3.30) ვანტოლებათა სისტემა უბასუხებს შემდეგ დეტერმინანტს, რომელიც ნულის ტოლია:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.31)$$

იმ შემთხვევაში, როდესაც მოლეკულურ-ტალღური ფუნქცია არის წარმოდგენილი, x_1, x_2, \dots, x_n ატომურ-ტალღური ფუნქციების საშუალებით, მაშინ სისტემის მინიმალური ენერჯია უნდა მოიძებნოს შემდეგი პირობებიდან:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \dots, \quad \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$$

შესაბამის ვანტოლებათა სისტემის დეტერმინანტი გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \dots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \dots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \dots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.32)$$

ან შემოკლებით:

$$|H_{ik}-ES_{ik}| = 0 \quad (3.33)$$

(3.33) დეტერმინანტის ამოხსნით შეიძლება დასმული ამოცანის მათე-
ლოგიითი გადაწყვეტა.



ქართული
ბიზლიჩისეკა

ამოცანა

3.01. დაადგინეთ, როგორ მოქმედებს სისტემის ტალღური ფუნქციის სახე მისი ენერჯიის მნიშვნელობაზე. ამისათვის შეიძლება ავიღოთ წყალბადის ატომის ენერჯიის გამოთვლის შედეგები ვარიაციული მეთოდის გამოყენებით, რომელიც მიღებულია ორი განსხვავებული სასინჯი ტალღური ფუნქციებისათვის: $\psi_1 = e^{-\alpha r^2}$ და $\psi_2 = e^{-\beta r}$. ს. ფულზინაგას თავის წიგნში "Метод молекулярных орбиталей", Москва. "Мир". 1988 წ. გვ. 34. მოცემული აქვს ψ_1 და ψ_2 ფუნქციების შესაბამისი ენერჯიებისათვის $\epsilon_1(\alpha)$ და $\epsilon_2(\beta)$ მათი მნიშვნელობები, დამოკიდებული α და β პარამეტრებზე:

$$\epsilon_1(\alpha) = \frac{3}{2} \alpha - 2 \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

$$\epsilon_2(\beta) = \frac{1}{2} \beta^2 - \beta.$$

თ ა ვ ი IV

ლოკალიზებული წყვილავის თეორია

4.1. წალავის მოლაქალა

ქიმიური ბმის პირველი რაოდენობრივი კვანტურ-მექანიკური თეორია 1927 წ. ჩამოაყალიბეს გერმანელმა მეცნიერებმა ვალტერ ჰაიტლერმა და ფრიც ლონდონმა. ამ მეცნიერებმა განიხილეს ქიმიური ბმის მოვლენა წყალბადის მოლეკულაში. დავწეროთ განსახილველი ამოცანისათვის ტალღური განტოლება ოპერატორულ ფორმაში:

$$H\psi = E\psi \quad (4.01)$$

თუ გამოვიყენებთ ატომურ ერთეულებს, მაშინ ჩვენი სისტემის სრული ენერჯიის ოპერატორი გამოისახება განტოლებით:

$$H = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} + U \quad (4.02)$$

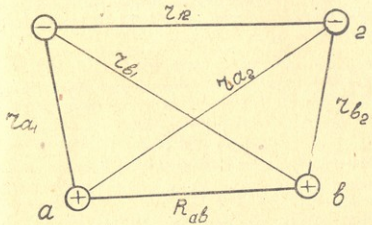
აქ პირველი ორი წევრი წარმოადგენს ელექტრონების კინეტიკური ენერჯიების და მესამე წევრი U პოტენციური ენერჯიის ოპერატორებს. U სიდიდის გამოსახვა შეიძლება, თუ მივიღებთ მხედველობაში წყალბადის მოლეკულის ატომებში შემავალ ყველა ბირთვისა და ელექტრონის შორის ურთიერთქმედებებს (იხ. ნახ. 4.01):

$$U = -\frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \quad (4.03)$$

(4.03) განტოლებაში პირველი ოთხი წევრი აღნიშნავს ელექტრონების მიზიდვას a და b ბირთვებთან, მეხუთე და მეექვსე წევრები შესაბამისად გამოსახავენ ელექტრონებისა და ბირთვების ურთიერთგანზიდვას.

პირველ რიგში, განვიხილოთ ამ ამოცანის ნულოვანი მიხედვება, ე. ი. ისეთი შემთხვევა, როდესაც პრაქტიკულად გვაქვს განცალკევებული წყალბადის ატომები. ამ მდგომარეობისათვის სისტემის ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ ცალკეული ატომების ტალღური ფუნქციების ნამრავლის სახით:

გიორგი მუსხელიანი



ნახ. 4.01. წყალბადის მოლეკულის სქემა.

$$\psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2) \tag{4.04}$$

$$\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}; \quad \psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}} \tag{4.05}$$

ψ_1 ტალღური ფუნქცია აკვიწებს სისტემის მდგომარეობას, როდესაც პირველი ელექტრონი იმყოფება a ბირთვთან და მეორე ელექტრონი b ბირთვთან.

ახლა შევამციროთ R_{ab} მანძილი. ამ შემთხვევაში მოსალოდნელია ელექტრონების მიმოცვლა, ე. ი. სისტემის ისეთი მდგომარეობა, როდესაც a ბირთვთან არის მეორე ელექტრონი და b ბირთვთან პირველი ელექტრონი.

შემოსვენებულიდან გამომდინარე, ჩვენი სისტემა შეიძლება დავახასიათოთ ψ_2 ტალღური ფუნქციით:

$$\psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1) \tag{4.06}$$

რადგანაც (4.04) და (4.06) ამოხსნები წარმოადგენს ტალღური განტოლების ამოხსნების კერძო შემთხვევებს, ზოგადი ტალღური ფუნქცია მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\psi = c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_a(2) \psi_b(1) \quad \text{ქარქინენი (4.07)}$$

აქ c_1 და c_2 რიცხობრივი კოეფიციენტებია.

(4.07) ფუნქციის საფუძველზე და შემფოთების თეორიის გამოყენებით შეიძლება შევადგინოთ ამოცანის შესაბამისი დეტერმინანტი

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon & h_{12} - \varepsilon s \\ h_{21} - \varepsilon s & h_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (4.08)$$

სადაც ε არის ატომებს შორის ურთიერთქმედების ენერგია. მივიღოთ მხედველობაში, რომ $h_{11} = h_{22}$, $h_{12} = h_{21}$ და გავხსნათ დეტერმინანტი:

$$(h_{11} - \varepsilon)^2 = (h_{12} - \varepsilon s)^2$$

$$h_{11} - \varepsilon = \pm (h_{12} - \varepsilon s)$$

აქედან გამომდინარე, შემფოთების (ქიმიური ბმის) ენერგია ტოლი იქნება:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{h_{11} \pm h_{12}}{1 \pm s} \quad (4.09)$$

შეიძლება ადვილად იმის დამტკიცება, რომ $c_1 = \pm c_2$. მაშასადამე, ტალღური ფუნქცია მიიღებს ორ მნიშვნელობას:

$$\psi_{\pm} = c_1 [\psi_a(1) \psi_b(2) \pm \psi_a(2) \psi_b(1)] \quad (4.07a)$$

წყალბადის მოლეკულის სრული ენერგია განისაზღვრება განტოლებით

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S^2} \quad (4.10)$$

(4.07a) ტალღური ფუნქციის ცოდნა იძლევა საშუალებას გამოვთვალოთ მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება. ამისათვის ავიყვანოთ ტალღური ფუნქცია კვადრატში:

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}^2 &= c_1^2 \frac{1}{\pi^2} \left[e^{-r_{a1}} \cdot e^{-r_{b2}} \pm e^{-r_{a2}} \cdot e^{-r_{b1}} \right]^2 = \\ &= c_1^2 \frac{1}{\pi^2} \left[e^{-2(r_{a1} + r_{b2})} \pm 2e^{-(r_{a1} + r_{b1} + r_{a2} + r_{b2})} + e^{-2(r_{a2} + r_{b1})} \right] \quad (4.11) \end{aligned}$$

შევამოწმოთ, როგორი იქნება ელექტრონული სიმკვრივე სიბრტყეში, რომელიც გადის მოლეკულის ცენტრში და მოლეკულის ღერ-

ძის მართებულია. ამ სიბრტყეზე $r_{a1}=r_{b1}$ და $r_{a2}=r_{b2}$. ამდენად მომდინარეობს, რომ სიმეტრიის სიბრტყეზე $\psi_1=0$ და ψ_2 მიღებული მაქსიმუმს. მიღებული შედეგი ძალიან მნიშვნელოვანია, რადგან იის მეტყველებს იმაზე, რომ ψ_+ ტალღური ფუნქცია აგებულია მარკობას, სადაც ელექტრონული სიმკვრივე გადიდებულია ლის შუა ნაწილში და აკავშირებს ორ დადებით ბირთვის. ψ_- ტალღური ფუნქციით აღწერილია მდგომარეობა, რომელიც პირიქით, შეესაბამება შუა სიბრტყეში ელექტრონული სიმკვრივის შემცირებას და ხელს უწყობს ბირთვების განზიდვას. ψ_+ და ψ_- — ტალღური ფუნქციები წარმოადგენს კოორდინატულ ფუნქციებს. პირველი მათგანი არის სიმეტრიული, მეორე — ანტისიმეტრიული კოორდინატთა მიმოცვლის მიმართ.

ვ. პაულის აკრძალვის პრინციპის თანახმად, სრული ტალღური ფუნქცია Φ უნდა იყოს ანტისიმეტრიული:

$$\Phi = \psi_+ \cdot \psi_-$$

ორელექტრონიანი სისტემისათვის არის სპინების განლაგების ორი შესაძლებლობა: ანტიპარალელური და პარალელური. პირველ შემთხვევას უპასუხებს ანტისიმეტრიული ψ_- — სპინფუნქცია (სპინინვარიანტი):

$$\psi_- = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \quad (4.12)$$

პარალელური სპინებისათვის დამახასიათებელია შემდეგი სამი ტალღური სპინფუნქცია:

$$\begin{aligned} & \alpha(1)\alpha(2) \\ & \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ & \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \quad (4.13)$$

ვ. პაულის პრინციპის შესაბამისად ψ_+ კოორდინატულ ტალღურ ფუნქციას უპასუხებს ψ_- ანტისიმეტრიული სპინური ტალღური ფუნქცია და ψ_- -ს შეესაბამება (4.13) სიმეტრიული სპინური ტალღური ფუნქციები. აქედან შეიძლება დავასკვნათ, რომ წყალბადის ატომების შეხლის დროს მიზიდვის აღბათობა სამჯერ ნაკლებია განზიდვის აღბათობაზე.

დასკვნა იმეს შესახებ, რომ ψ_+ უპასუხებს ქიმიური ბმის წარმოქმნას, ემყარებოდა იმას, რომ ასეთი მდგომარეობა დაკავშირებულია

ლია ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდასთან ბირთვებს შორის სივრცეში. ეს მოსაზრება შეიძლება დავასაბუთოთ, თუ (4.10) სრული ენერგიის გამოსახულებაში განვსაზღვრავთ სათანადო სიდიდეების მნიშვნელობებს.

განვიხილოთ H_{11} , H_{12} და S სიდიდეები.

$$H_{11} = \int \psi_a(1)\psi_b(2) \left[-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right] \psi_a(1)\psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.14)$$

ჩვენთვის ცნობილია, რომ $\psi_a(1)$ და $\psi_b(2)$ ტალღური ფუნქციები უკმაყოფილებს წყალბადის ატომებისათვის შემდეგ ტალღურ განტოლებებს:

$$\left[-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} \right] \psi_a(1) = E_0 \psi_a(1) \quad (4.15)$$

$$\left[-\frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{b_2}} \right] \psi_b(2) = E_0 \psi_b(2) \quad (4.16)$$

აქ E_0 არის წყალბადის ატომის ენერგია.

თუ გავითვალისწინებთ (4.15) და (4.16) განტოლებებს, მაშინ H_{11} -სთვის მივიღებთ:

$$H_{11} = 2E_0 + \int \left[-\frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right] \psi_a^2(1)\psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.17)$$

(4.17) გამოსახულებაში, მოცემული ინტეგრალი აღვნიშნოთ Q ასოთი, მაშინ H_{11} -სთვის მივიღებთ:

$$H_{11} = 2E_0 + Q \quad (4.18a)$$

$$Q = -2 \int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{b_1}} d\tau_1 + \iint \frac{\psi_a^2(1)\psi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{R_{ab}} \quad (4.18b)$$

Q სიდიდე ჰაიტლერ-ლონდონის თეორიაში ცნობილია კულონური ინტეგრალის სახელწოდებით, რომელიც წარმოადგენს ელექტრონების ბირთვებთან და ელექტრონებისა და ბირთვების ერთმანეთთან ელექტროსტა-

ტიკურ ურთიერთქმედებას. მართლაც, $\int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{b_1}} d\tau_1$ არის a ატომის ელექ-

ტრონის მიზიდულობა b ბირთვთან. $\int \frac{\psi_b^2(2)}{r_{a2}} d\tau_2$ წარმოადგენს b ბირთ-
ვის ელექტრონის მიზიდულობას a ბირთვთან, $\iint \frac{\psi_a^2(1)\psi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$ და $\frac{1}{R_{ab}}$ გამოსახავენ ელექტრონებისა და ბირთვების ურთიერთ-
განზიდვას.

Q -ის გამოთვლებით დადგენილია, რომ ეს სიდიდე უარყოფითია და შეადგენს ქიმიური ბმის ენერჯის 8—10%-ს. ახლა განვიხილოთ H_{12} წევრი.

$$H_{12} = \int \psi_a(1)\psi_b(2) \left[-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right] \psi_a(2)\psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.19)$$

თუ მივიღებთ მხედველობაში (4.15) და (4.16) განტოლებებს H_{12} შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:

$$H_{12} = 2S^2 E_0 + A \quad (4.20 a)$$

(4.19) განტოლებაში შემავალი წევრი

$$\int \psi_a(1)\psi_b(1) d\tau_1 / \int \psi_a(2)\psi_b(2) d\tau_2$$

არის არაორთოგონალობის ინტეგრალის კვადრატი.

$$A = \int \psi_a(1)\psi_b(2) \left[-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right] \psi_a(2)\psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

წარმოადგენს „მიმოცვლის“ ინტეგრალს:

$$A = -2S \int \frac{\psi_a(1)\psi_b(1)}{r_{b1}} d\tau_1 + \iint \frac{\psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{R_{ab}} \quad (4.20b)$$

A ინტეგრალი გამოსახავს $\psi_a(1)\psi_b(1)$ და $\psi_a(2)\psi_b(2)$ ელექტრონული ღრუბლების ურთიერთქმედებას a და b ბირთვებთან და ერთმანეთთან, აგრეთვე ბირთვების ურთიერთგანზიდვას. (4.20b) გამოსახულებიდან ჩანს, რომ A ინტეგრალი მხოლოდ იმ შემთხვევაში

ღებულობს უარყოფით მნიშვნელობას, თუ ადგილი აქვს ელექტრო-
ნული ღრუბლების გადაფარვას (არაორთოგონალობის ინტეგრალი
 $s > 0$). აქედან კარგად ჩანს, სიმბატობა ქიმიური ბმის სიმტკიცისა
და გადაფარვის ინტეგრალს შორის.

ჩატარებული გამოთვლებით დადგენილია, რომ A -ს უარყოფითობის
სიდიდეა და მისი მნიშვნელობა შეადგენს ქიმიური ბმის ენერჯის ~
90%-ს. შევიტანოთ H_{11} და H_{12} სიდიდეების მნიშვნელობები სრული
ენერჯის (4.10) განტოლებაში:

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S^2} = \frac{2E_0 + Q \pm (2E_0 S^2 + A)}{1 \pm S^2} = 2E_0 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2} \quad (4.21)$$

გამოვაკლოთ სრული ენერჯიდან განცალკევებული წყალბადის ატო-
მების ენერჯია:

$$E_{\pm} - 2E_0 = \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}$$

სხვაობა აღვნიშნოთ:

$$\epsilon_{\pm} = \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2} \quad (4.22)$$

გავარკვიოთ, ენერჯის რომელი დონე იქნება უფრო დაბალი. თუ
მივიღებთ მხედველობაში, რომ Q და A უარყოფითი სიდიდეებია,
ადვილად გასაგებია, რომ უმაღლესი დონე იქნება ϵ_+ , რომელიც
ფაქტობრივად წარმოადგენს ქიმიური ბმის ენერჯიას წყალბადის
მოლეკულაში:

$$\epsilon_+ = \frac{Q + A}{1 + S^2} \quad (4.23)$$

ზემოთ აღვნიშნეთ, რომ A -ს აბსოლუტური მნიშვნელობა გაცი-
ლებით უფრო დიდია Q -ს აბსოლუტურ მნიშვნელობაზე. ეს მდგომარე-
ობა გულისხმობს იმას, რომ ქიმიური ბმის განხორციელების დროს
ძირითად როლს ასრულებს მიმოცვლითი ინტეგრალი (ენერჯია), რო-
მელსაც აქვს კვანტურ-მექანიკური ბუნება.

ϵ_+ შესაბამის ენერგეტიკულ დონეს უპასუხებს ψ_+ ტალღური
ფუნქცია და ψ_- — სპინური ტალღური ფუნქცია, რომელიც ელექტ-
რონულ წყვილს ანტიპარალელური სპინებით აგვიწერს.

ე — ენერგეტიკული დონე დამახასიათებელია შემთხვევასათვის როლესაც წყალბადის ატომებს შორის აღიძვრება განზიდვა. ასეთი მდგომარეობას შეესაბამება ψ — ანტისიმეტრული კორრელირებული ფუნქცია და პარალელსპინიანი სპინური ფუნქცია.

წყალბადის მოლეკულაში ჰაიტლერისა და ლონდონის ჰიმოური ბმის თეორიის განხილვისას, არ შეიძლება გადავფასოთ ატომების სპინების როლი. ვან-ვლევის აზრით, სპინების ანტიპარალელურობის პირობა წარმოადგენს თავისებურ „ინდიკატორს“ ატომებს შორის ჰიმოური მიზიდულობით ურთიერთქმედების შესაძლებლობაზე.

ატომებს შორის ურთიერთქმედების ძირითად ძალებს წარმოადგენს ჩვეულებრივი ელექტროსტატიკური ძალები, მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ ატომებისათვის ჩვენ გვაქვს საქმე არა წერტილოვანი მუხტების კულონურ ურთიერთქმედებასთან, არამედ, სივრცეში განაწილებული ელექტრონული ღრუბლების ურთიერთქმედებასთან.

მოლეკულის წარმოქმნის საკითხის უფრო ღრმა შესწავლის დროს ირკვევა ჰიმოური ბმის სტაბილურობის მიზეზების რთული ხასიათი. კერძოდ, კ. რიუდენბერგის აზრით, ჰიმოური ბმის წარმოქმნა უმთავრესად განპირობებულია ელექტრონების კინეტიკური ენერჯიის შემცირებით, მათ მოლეკულაში მზარდი სივრცული დელოკალიზაციის გამო ატომებთან შედარებით. ასეთი დასკვნა მოგვიანებით დაასაბუთეს ვ. გოდარდმა და კ. უილსონმა. ამ ავტორებმა გაფართოებული ლოკალიზებული წყვილების მეთოდს გამოყენებით განიხილეს წყალბადის მოლეკულაში ჰიმოური ბმის წარმოქმნის საკითხი და დაადგინეს, რომ წყალბადის ატომების ურთიერთქმედებისას ყველაზე მეტად ადგილი აქვს კინეტიკური ენერჯიის შემცირებას. აქედან გამომდინარე უნდა დავასკვნათ, რომ მოლეკულის სტაბილურობას ხელს უწყობს კინეტიკური ენერჯიის შემცირება და ელექტრონული სიმკვრივის გადიდება ჰიმოური ბმის არეში.

ცნობილია, რომ სტაბილურ წყალბადის მოლეკულას შეესაბამება გაწყვილებული ელექტრონების არსებობა. ამის გამო საჭიროა განვიხილოთ, რა განპირობებს ამ მოვლენას. გარკვეულია, რომ ელექტრონების გაწყვილების შედეგად არა აქვს ადგილი მათ შორის განზიდვის შემცირებას. იმისათვის, რომ ორი ელექტრონი მოთავსდეს ერთ ორბიტალზე, უნდა დაიხარჯოს გარკვეული ენერჯია. ელექტრონული წყვილის წარმოშობის ერთ-ერთ მიზეზად შეიძლება მოვი-

ტანთ. მოსაზრება, რომ გაწყვილების პროცესის დროს, განაწილებულია ელექტრონული მუხტების ისეთი განაწილება, რომელიც ამცირებს მოლეკულის ენერგიას და განაპირობებს სტაბილურ სისტემის შექმნას.

წყალბადის მოლეკულის კიბიური ბმის ენერგია (ϵ_{H_2}) გამოთვლის სიდიდე არსებითად არის დამოკიდებული გამოყენებულ ტალღურ ფუნქციაზე. მაღალი სიზუსტით გამოიღო $\epsilon_{H_2} = 4,7485$ ე. ვ. მოლი⁻¹ = 458,3 კკალ. მოლი⁻¹. ყველაზე მარტივი ტალღური ფუნქციის $\psi_a(1)\psi_b(2)$ გამოყენების დროს, წყალბადის მოლეკულის ენერგიის მრუდის მინიმუმისათვის ბმის ენერგია მიიღება $\epsilon_{H_2} = 0,25$ ე. ვ. და ატომობრისი მანძილი $R_0 = 0,9 \text{ \AA}$ ტოლად. ჰაიტლერისა და ლონდონის მიერ მიღებულია $\epsilon_{H_2} = 3,14$ ე. ვ. და $R_0 = 0,87 \text{ \AA}$. შემდეგში სხვადასხვა ავტორებმა გააუმჯობესეს ტალღური ფუნქცია სხვადასხვა მომენტის ვათვალისწინების საფუძველზე. კერძოდ, იყო აღრიცხული, რომ წყალბადის ატომურ ფუნქციებში ეფექტური მუხტი აღემატება ერთს მეორე მუხტის გავლენის გამო. ამ შემთხვევაში $\psi_a(1)$ ტალღური ფუნქცია გამოისახება ფორმულით:

$$\psi_a(1) = N e^{-\zeta r_{a1}}, \quad (4.24)$$

ადაც N — ნორმირების მამრავლია, ζ — ბირთვის ეფექტური მუხტი. სამ ფუნქციისათვის ჩატარებული გამოთვლები ϵ_{H_2} ბმის ენერგიისათვის იძლევა 3,76 ე. ვ. ტოლ სიდიდეს.

გარდა ზემოაღნიშნულისა, a ბირთვთან მყოფი ელექტრონული ორბიტელი განიცდის პოლარიზაციას b ბირთვის გავლენის გამო. ამ შემთხვევაში $\psi_a(1)$ ტალღურ ფუნქციას აქვს შემდეგი სახე:

$$\psi_a(1) = \lambda_1 e^{-\zeta r_{a1}} + \lambda_2 x e^{-\zeta r_{a1}} \quad (4.25)$$

ასეთი ფუნქციის საფუძველზე გამოთვლილი ϵ_{H_2} უდრის 4,02 ე. ვ. ψ ტალღური ფუნქციის წარმოდგენისას ჩვენ მხედველობაში მივიღეთ მხოლოდ კოვალენტური ნაწილი, მაგრამ არ არის გამორიცხული იონური მდგომარეობაც, როდესაც ორივე ელექტრონი იმყოფება ერთ ბირთვთან:

$$\psi = \lambda_3 \psi_{300} + \lambda_4 \psi_{100} \quad (4.26)$$

$$\psi_{300} = c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_a(2) \psi_b(1) \quad (4.27)$$

$$\psi_{100} = d_1 \psi_a(1) \psi_a(2) + d_2 \psi_b(1) \psi_b(2) \quad (4.28)$$

ტალღურ ფუნქციაში იონური წვევრების აღრიცხვით ϵ_{H_2} -სათვის მიღებულია 4,10 ე. ვ. ტოლი სიდიდე.

1933 წ. ამერიკელმა მეცნიერებმა ს. ჯემსმა და ა. კულმა გამოიყენეს 13-წვერიანი ტალღური ფუნქცია და გამოთვლიეს მისი მნიშვნელობები:

$$\epsilon_{H_2} = 4,747 \text{ ე. ვ.}; \quad R_0 = 0,741 \text{ \AA}$$

კვლევები წყალბადის მოლეკულის ენერჯისა და სხვა სიდიდეების გამოთვლაზე არ შეწყვეტილა, განსაკუთრებით ელექტრონული გამოთვლელი მანქანების ფართო გამოყენების შემდეგ. 1960 წ. ვ. კოლოსმა და ს. ჯ. რუტანმა გამოიყენეს 50-წვერიანი ტალღური ფუნქცია და მიიღეს ენერჯისათვის 4,7467 ე. ვ. ტოლი მნიშვნელობა. რვა წლის შემდეგ 1968 წ. ვ. კოლოსმა და ლ. ვოლნიევიჩმა გამოიყენეს 100-წვერიანი ტალღური ფუნქცია და მიიღეს შედეგი, რომელმაც შეაშფოთა მეცნიერები. საქმე ის არის, რომ ამ ავტორებმა გამოთვლების საფუძველზე მიიღეს ϵ_{H_2} (თეორ.) = 36117,4 სმ⁻¹. ამ სიდიდის ექსპერიმენტული მნიშვნელობა იმ დროისათვის ტოლი იყო:

$$\epsilon_{H_2}(\text{ექს}) = 36113 \pm 0,3 \text{ სმ}^{-1} \quad (4.29)$$

თუ შევადარებთ ϵ_{H_2} (თეორ) და ϵ_{H_2} (ექს) სიდიდეებს, ჩვენ დავინახავთ, რომ გამოთვლილი ენერჯია უფრო მეტია ექსპერიმენტულად განსაზღვრულ ენერჯიაზე. ასეთი მდგომარეობა ეწინააღმდეგება ვარიაციულ პრინციპს. მაგრამ, საბედნიეროდ, ეს წინააღმდეგობა მოხსნა ცნობილმა მეცნიერმა პერხარდ პერცბერგმა, რომელმაც 1969 წ. დაასაბუთა, რომ სინამდვილეში წყალბადის მოლეკულაში ქიმიური ბმის ექსპერიმენტული ენერჯია უდრის:

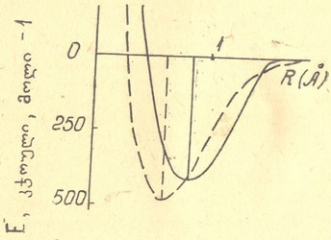
$$\epsilon_{H_2}(\text{ექს}) = 36118,3 \div 36116,3 \text{ სმ}^{-1} \quad (4.30)$$

ვ. კოლოსისა და ლ. ვოლნიევიჩის მიერ გამოთვლილი ϵ_{H_2} (თეორ) სწორედ მოთავსებულია ზემოთაღნიშნული ექსპერიმენტული ენერჯიების ფარგლებში.

წყალბადის მოლეკულის ქიმიური ბმის ენერჯის მაღალი სიზუსტით გამოთვლის შესაძლებლობა იმას მოწმობს, რომ პრინციპში შესაძლებელია მოლეკულების ენერჯიებისა და სხვა მახასიათებლების შედარებით კარგი სიზუსტით გამოთვლა.

წყალბადის მოლეკულის დისოციაციის ენერჯისა და ბირთვთშორისი მანძილის თეორიული გამოთვლების შედეგები

ავტორები	დისოციაციის ენერჯია, კჯოულ მოლი ⁻¹	ბირთვთშორისი მანძილი მმ
ჰაიტლერი და ლონდონი, 1927 წ.	308,86	0,080
უანგი, 1928 წ.	364,85	0,073
ვეინბაუმი, 1933 წ.	388,01	0,0748
ჯეიმი და კელიჯი (13 წვერიანი ტალღური ფუნქცია), 1933 წ.	455,57	0,0741
კოლოსი და რუტანი (50 წვერიანი ტალღური ფუნქცია), 1960 წ.	458,15	0,0741
კოლოსი და ვოლნიევიჩი (100 წვერიანი ტალღური ფუნქცია), 1968 წ.	458,33	0,0741
ეკსპერიმენტი	458,33	0,0741



ნახ. 4.02. წყალბადის მოლეკულის ენერჯის დამოკიდებულება ბირთვთშორისი მანძილისაგან. წყვეტილი ხაზით აღნიშნულია $E = E(R)$ ექსპერიმენტული მონაცემებით, ხოლო მთლიანი ხაზით — ჰაიტლერისა და ლონდონის მეთოდით გამოთვლილი შედეგები.



ლოკალიზებული წვეილების მეთოდი, რომელიც შექმნეს ვ. ჰაიტლერმა და ფ. ლონდონმა, შემდეგში განავითარეს მრავალელებრიანი სისტემებისათვის ჯონ სლეტერმა და ლანტინის მრავალელებრიანი სისტემებისათვის ამ მეთოდს ხშირად ეწოდება ავტორების გვარების პირველი ლათინური ასოების მიხედვით *HLSP* მეთოდი.

პირველ რიგში, განვიხილოთ ამ მეთოდით მრავალელებრიანი მოლეკულური სისტემის ტალღური ფუნქციის დახასიათება.

აღვნიშნოთ ერთელებრიანი ტალღური ფუნქციები a, b, c, d და ა. შ. ლათინური ასოებით. შესაბამისი სპინური ტალღური ფუნქციები აღვნიშნოთ α და β ბერძნული ასოებით. აქედან გამოვძინარე, გამოვსახოთ სრული მოლეკულური ტალღური ფუნქცია $(a\alpha), (b\beta) \dots$ სპინორბიტალების ნამრავლის საშუალებით:

$$\Psi = (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\gamma)_3 \dots (n\delta)_n \quad (4.31)$$

სეთი სახის ფუნქცია აკვივებს მდგომარეობას, როდესაც პირველი ელექტრონი იმყოფება a ბირთვთან და მას გააჩნია სპინი $+\frac{1}{2}$ -ის ტოლი, მეორე ელექტრონი იმყოფება b ბირთვთან და მისი სპინი უდრის $-\frac{1}{2}$ -ს და ა. შ. რასაკვირველია, Ψ ტალღური ფუნქციის

(4.31) სახე არ ამოწურავს მრავალელებრიანი სისტემის ტალღურ ფუნქციებს. ელექტრონების განურჩევლობის გამო, მათი გადანაცვლება ერთი ატომიდან მეორეზე არ ცვლის სისტემის ენერჯიას. ამის გამო, ტალღური ფუნქციის უფრო ზოგად გამოსახულებას აქვს შემდეგი ფორმა:

$$\Psi = P(a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\gamma)_3 \dots \quad (4.32)$$

სადაც P წარმოადგენს მიმოცვლის (ტრანსპოზიციის) ოპერატორს. ტრანსპოზიციაში გულისხმობენ გარკვეული წესრიგით განლაგებულ ელექტრონებიდან 2 ელექტრონის ადგილმდებარეობის მიმოცვლას. მაგრამ (4.32) ტალღური ფუნქციაც არ არის სრულყოფილი, რადგანაც აქ ჯერჯერობით არ არის დაცული ვ. პაულის აკრძალვის პრინ-

ციპი. ამ გარემოების გათვალისწინება შეიძლება, თუ ნიშნაცვლის დროს მოვახდენთ ტალღური ფუნქციის ანტისიმეტრიზაციას. ამის გათვალისწინებით ტალღური ფუნქცია დებულობს შემდეგ სახეს:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum \delta P P(a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\gamma)_3 \dots (n\beta)_n \quad (4.33)$$

აქ მამრავლი δP უდრის $+1$ ლუწი და -1 კენტი გადანაცვლების რიცხვის დროს, $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ კოეფიციენტი ჯამთან წარმოადგენს ნორმირების ფაქტორს. საერთოდ კი ტრანსპოზიციების რიცხვი უდრის $n!$.

(4.33) ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვად გინოთ სტერეოსეული დეტერმინანტის სახითაც:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} (a\alpha)_1 (b\beta)_1 (c\gamma)_1 \dots (n\beta)_1 \\ (a\alpha)_2 (b\beta)_2 (c\gamma)_2 \dots (n\beta)_2 \\ \dots \\ (a\alpha)_n (b\beta)_n (c\gamma)_n \dots (n\beta)_n \end{vmatrix} \quad (4.34)$$

(4.34) ტალღური ფუნქცია უპასუხებს ელექტრონული სპინების მხოლოდ ერთ-ერთ განაწილებას ატომების მიმართ. სპინების განაწილების საერთო რიცხვი კი უდრის 2^n -ს. ეს გამომდინარეობს იქიდან, რომ ყოველ n ელექტრონს შეიძლება ჰქონდეს α და β სპინური ტალღური ფუნქციები და არსებობს 2^n ხერხი მათი განაწილებისა n ატომებს შორის. აქედან გამომდინარე, ოთხელექტრონიანი სისტემის დახასიათებისათვის საჭიროა, $2^4 = 16$ ტალღური ფუნქცია, ექვსელექტრონიანი სისტემისათვის $2^6 = 64$ ტალღური ფუნქცია და. ა. შ. ზემოთყვანილი მონაცემებიდან კარგად ჩანს, რომ n ელექტრონიანი სისტემის დახასიათებლად უნდა მოიძებნოს მრავალი ტალღური ფუნქცია და შემდეგ ამოიხსნას მალალი ხარისხის დეტერმინანტი.

ერთგვარ გამოსავალს აღწერილი რთული მდგომარეობიდან იძლევა ბმის საკუთარი ტალღური ფუნქციების შემოღება.

ამ მიდგომის უფრო ადვილად გაგებისათვის, განვიხილოთ ოთხბირთვიანი და ოთხელექტრონიანი სისტემა. აქვე მივიღოთ მხედველობაში, რომ მტკიცე მოლეკულებში ელექტრონები ქმნის წყვილებს, სადაც ელექტრონების სპინებს საწინააღმდეგო ნიშნები აქვს. აქედან

გამომდინარე, ოთხელექტრონიან სისტემაში 2 ელექტრონს უნდა ჰქონდეს α და 2 ელექტრონს β სპინური-ტალღური ფუნქციები. ამ შემთხვევაში მოსალოდნელია სპინების შემდეგი განაწილება ატომურ ორბიტალებზე (იხ. ცხრილი 4.02).

ქართული

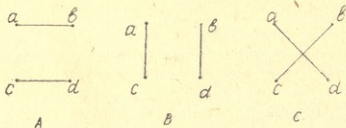
ცხრილი 4.02

სპინების განაწილება ორბიტალებზე

მდგომარეობა	ორბიტალები a b c d	საკუთარი ფუნქციები
I	$\alpha \beta \alpha \beta$	ψ_1
II	$\alpha \alpha \beta \beta$	ψ_2
III	$\alpha \beta \beta \alpha$	ψ_3
IV	$\beta \alpha \alpha \beta$	ψ_4
V	$\beta \alpha \beta \alpha$	ψ_5
VI	$\beta \beta \alpha \alpha$	ψ_6

ცხრილიდან ჩანს, რომ ოთხელექტრონიან სისტემის 16 ტალღური ფუნქცია დაყვანილია ბმის 6 საკუთარ ტალღურ ფუნქციაზე.

თუ დავუკვირდებით 4.02 ცხრილს, მაშინ დავინახავთ, რომ სპინების I მდგომარეობის შესაბამისი განაწილება აღიწერება ψ_1 ტალღური ფუნქციით, II მდგომარეობის შესაბამისი განაწილება ψ_2 ტალღური ფუნქციით და ა. შ. ცხრილში ყველა მოცემული ტალღური



ნახ 4.03. ოთხელექტრონიანი და ოთხელექტრონიანი სისტემის შესაბამისი ვალენტური სტრუქტურები.

ფუნქცია და მათი წრფივი კომბინაციები წარმოადგენს ამოცანის მიახლოებით ამოხსნებს. ახლა განვიხილოთ, თუ რა ვალენტური სტრუქტურები (სტრუქტურები) შეიძლება დაფუძვთ ოთხელექტრონიან სისტემაში. იქ ერთი შეხედვით, შესაძლებელია A, B და C სტრუქტურების არსებობა (იხ. ნახ. 4.03), მაგრამ უნდა განვიხილოთ ასეთი საკითხი:

არის A , B და C სტრუქტურები ტოლფასიანი, თუ რომელიმე მათგანს აქვს უპირატესობა? ირკვევა, რომ არსებითი მნიშვნელობა აქვს მხოლოდ A და B სტრუქტურებს. C სტრუქტურა (გადაჯერდნებული ვალენტური ხაზებით) წარმოადგენს A და B სტრუქტურების წრფივ კომბინაციას და მისი მხედველობაში მიღებული სტრუქტურის წერად არ არის აუცილებელი ეს დებულება ცნობილია ბორის რუმერის წესის სახელწოდებით.

ირკვევა, რომ Ψ_A და Ψ_B ტალღური ფუნქციები (ისინი აკვიწურენ A და B სტრუქტურებს) გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_1 - \Psi_2 - \Psi_4 + \Psi_5) \quad (4.35)$$

$$\Psi_B = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_4 + \Psi_5) \quad (4.36)$$

Ψ_C ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ განტოლებით:

$$\Psi_C = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_1 - \Psi_2 + \Psi_5 - \Psi_6) \quad (4.37)$$

აღვილად შეიძლება დავინახოთ, რომ Ψ_C ტალღური ფუნქცია არის Ψ_A და Ψ_B ტალღური ფუნქციების სხვაობის ტოლი. ე. ი. Ψ_C ტალღური ფუნქცია არ არის დამოუკიდებელი:

$$\Psi_C = \Psi_A - \Psi_B \quad (4.38)$$

ზემოხსენებულიდან გამომდინარე, ოთხელექტრონიანი სისტემის დახასიათებისათვის ტალღურ ფუნქციას ექნება შემდეგი სახე:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \quad (4.39)$$

ჩვენი ამოცანის შესაბამისი დეტერმინანტი შეიძლება წარმოვადგინოთ:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA}E & H_{AB} - S_{AB}E \\ H_{BA} - S_{BA}E & H_{BB} - S_{BB}E \end{vmatrix} = 0 \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \int \Psi_A \mathbf{H} \Psi_A d\tau; & H_{BB} &= \int \Psi_B \mathbf{H} \Psi_B d\tau; \\ H_{AB} &= H_{BA} = \int \Psi_A \mathbf{H} \Psi_B d\tau; & S_{AA} &= \int \Psi_A^2 d\tau; \\ S_{BB} &= \int \Psi_B^2 d\tau; & S_{AB} &= S_{BA} = \int \Psi_A \Psi_B d\tau \end{aligned} \quad (4.41)$$

ზოგადად H_{AA} , H_{BB} და $H_{AB} = H_{BA}$ დეტერმინანტის ელემენტები დამო-

კიდებულია H_{11} და H_{12} ტიპის ინტეგრალებზე. მოვიყვანოთ ერთ-ერთი ასეთი ინტეგრალის გამოსახულება:

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \int \psi_1 \mathbf{H} \psi_2 d\tau = \\
 &= \frac{1}{4!} \left\{ \delta P_1 P_1 (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\gamma)_3 (d\delta)_4 \right\} \mathbf{H} \times \\
 &\quad \times \left\{ \delta P_2 P_2 (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \right\} d\tau \quad (4.42)
 \end{aligned}$$

შეიძლება იმის დამტკიცება, რომ, თუ არ მივიღებთ მხედველობაში ელექტრონების ორმაგ გადანაცვლებებს (ასეთი გადანაცვლებებით მიღებული სიდიდე არააორთოგონალობის კვადრატის პროპორციულია), შევასრულებთ ინტეგრირებას სპინურ ცვლადებზე და ტალღურ ფუნქციას გამოვსახავთ შემოკლებით, მაშინ H_{12} სიდიდე გამოისახება მიახლოებითი განტოლებით:

$$H_{12} = \int \psi_1 \mathbf{H} \psi_2 d\tau = -f a_1 b_2 c_3 d_4 \mathbf{H} a_1 b_3 c_2 d_4 d\tau \quad (4.43)$$

ტალღური ფუნქციის წარმოდგენა შეიძლება აგრეთვე ინდექსების გარეშეც. ამ შემთხვევაში H_{12} სიდიდე გამარტივებული სახით ტოლი იქნება:

$$H_{12} = - (abcd | \mathbf{H} | acbd) = - (bc) \quad (4.44)$$

(bc) წარმოადგენს მიმოცვლით ინტეგრალს, რომელიც უბასუბებს b და c ატომების „მიმოცვლით ურთიერთქმედებას“. დეტერმინანტის დანარჩენი არადიაგონალური ელემენტები გამოისახება შესაბამისი მიმოცვლითი ინტეგრალების საშუალებით. დეტერმინანტის დიაგონალური ელემენტები ხასიათდება კულონური და მიმოცვლითი ინტეგრალების სიდიდეებით. ასე, მაგალითად:

$$H_{11} = Q - (ac) - (bd) \quad (4.45)$$

და ასე შემდეგ.

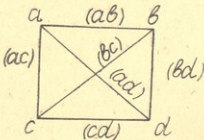
თუ გამოვსახავთ დეტერმინანტის H_{AA} , H_{BB} და H_{AB} ელემენტებს ზემოაღნიშნული ინტეგრალების საშუალებით და ამოვხსნით (4.40) დეტერმინანტს, მაშინ ოთხელექტრონიანი სისტემისათვის მივიღებთ ენერგიის შემდეგ განტოლებას:

$$E_{\pm} = Q \pm \left[\frac{1}{2} \{ (ab) + (cd) - (ac) - (bd) \}^2 + \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \{(ac) + (bd) - (bc) - (ad)\}^2 +$$

$$+ \frac{1}{2} \{(bc) + (ad) - (ab) - (cd)\}^2 \quad (4.46)$$

(4.46) განტოლებაში Q წარმოადგენს კულონური ენერგიების ჯამს. თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ მიმოცვლითი ინტეგრალები უარყოფითი სიდიდეებია, მაშინ გასაგები იქნება, რომ ენერგიის უმცირესეს ღონეს შეესაბამება E_+ ენერგიის მნიშვნელობა.



ნახ. 4.04. სქემა ოთხელექტრონიანი სისტემის ენერგიის კომპაქტური გამოსახვისათვის.

ოთხელექტრონიანი სისტემის ენერგიის (4.46) განტოლება შეიძლება დაიწეროს უფრო კომპაქტურად. აღვნიშნოთ $(ab) + (cd) = \alpha_0$, $(ac) + (bd) = \beta_0$ და $(bc) + (ad) = \gamma_0$. მაშინ (4.46) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$E_{\pm} = Q \pm \left[\frac{1}{2} \{ \alpha_0 - \beta_0 \}^2 + \frac{1}{2} \{ \beta_0 - \gamma_0 \}^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \{ \gamma_0 - \alpha_0 \}^2 \right]^{1/2} \quad (4.47)$$

4.3. მატრიული ელემენტების გამოთვლის ლ. პოლინის „კუნძულების“ მეთოდი

ლ. პოლინმა შეიმუშავა H_{ij} და S_{ij} მატრიცული ელემენტების გამოთვლის „კუნძულების“ მეთოდი. აღრე ჩვენ უკვე აღვნიშნეთ, რომ H_{ij} ტიპის მატრიცული ელემენტები შეიძლება გამოვსახოთ კულონური და ერთჯერადი მიმოცვლითი ინტეგრალების საშუალებით. „კუნძულების“ მეთოდი მდგომარეობს იმაში, რომ H_{ij} ელემენტების განსაზღვრისათვის i -ური კანონიკური ვალენტური სქემა უნდა მოვითავსოთ (დავალაგოთ) j -ურ კანონიკურ სქემაზე. ამის შედეგად ჩვენ

მივიღებთ სუპერპოზიციურ დიაგრამას, რომლის „კუნძულების“ აღრიცხვის საფუძველზე შეიძლება განვსაზღვროთ მატრიცული ელემენტები. მატრიცული ელემენტები H_{ij} და S_{ij} გამოისახება შემდეგი წარმოდგენით:

$$H_{ij} = aQ + \sum_{m < n} b_{mn} A_{mn}; \quad S_{ij} = a \quad (4.48)$$

აქ

$$a = \frac{1}{2^{\frac{N}{2} - k}}; \quad b_{mn} = af(P_{mn}) \quad (4.49)$$

k არის „კუნძულების“ რიცხვი სუპერპოზიციურ დიაგრამაზე (ამას უფრო კარგად გავიგებთ მაგალითის გარჩევის დროს), N — ამოცანის შესაბამისი ელექტრონების რიცხვი, b_{mn} კოეფიციენტის აღრიცხვა ხდება ყოველ წყვილზე. $f(P_{mn})$ ფუნქციას აქვს შემდეგი სახე:

$$f(P_{mn}) = \begin{cases} 1, & P_{mn} = 1, 3, 5, \dots, 2l+1 \\ -\frac{1}{2}, & P_{mn} = 0 \text{ (სხვადასხვა კუნძულები)} \\ -2, & P_{mn} = 2, 4, 6, \dots, 2l \end{cases} \quad (4.50)$$

P_{mn} ნიშნავს სუპერპოზიციურ დიაგრამაზე ხაზების მინიმალურ რიცხვს, რომელიც საჭიროა, რომ მოვხვდეთ m ელექტრონიდან n ელექტრონზე.

ახლა განვიხილოთ π -ელექტრონულ მიახლოებაში (აღრიცხულია მხოლოდ p -ელექტრონების ურთიერთქმედება) მატრიცული ელემენტების გამოთვლა ბენზოლის მოლეკულისათვის.

კანონიკური სტრუქტურების შესაბამისი ტალღური ფუნქციების რიცხვი გამოითვლება შემდეგი ფორმულის თანახმად:

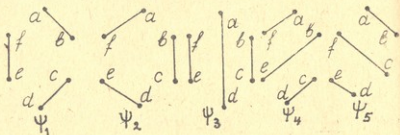
$$n_0(S=0, \text{ ჯამური სპინი უდრის ნულს}) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + 1\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} = \frac{6!}{\left(\frac{6}{2} + 1\right)! \left(\frac{6}{2}\right)!} = 5 \quad (4.51)$$

ამ ფუნქციებს უპასუხებს შემდეგი კანონიკური სტრუქტურები:

პირველი ორი სტრუქტურა (კეულეს სტრუქტურები) ტოლდასიანია, ამის გამო,

$$H_{11} = H_{22}; \quad S_{11} = S_{22} \quad \text{უკონკრეტული}$$

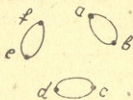
დავალაგოთ პირველ სტრუქტურაზე პირველ ტიპის სტრუქტურა და გავითვალისწინოთ, რომ ერთჯერადი შემოცვლითი ინტეგრალები



A_{ab} , A_{bc} , A_{cd} და A_{fa} უდრის ერთმანეთს (როგორც უშუალოდ დაკავშირებულ ერთნაირ ატომებს შორის ურთიერთქმედების ინტეგრალები):

$$A_{ab} = A_{bc} = A_{cd} = A_{dc} = A_{ef} = A_{fa} = A \quad (4.52)$$

ამასთან, უნდა გავითვალისწინოთ ისიც, რომ ჩამოთვლილი ინტეგრალები არ უდრის ნულს. ინტეგრალები A_{ac} , A_{bd} , A_{ce} , A_{df} , A_{be} , A_{cf} , A_{ca} ატომებს შორის დიდი მანძილის გამო გაცილებით ნაკლებია უშუალოდ



ნახ. 4.405.

დაკავშირებულ ატომებს შორის ინტეგრალებზე და, ამის გამო, ისინი შეიძლება არ მივიღოთ მხედველობაში.

პირველი კანონიერი სქემის სუპერპოზიციურ დიაგრამაზე „კუნძულების“ რიცხვი უდრის 3.

შესაბამისი a სიდიდე გამოისახება განტოლებით:

$$a = \frac{1}{2^N - k} = \frac{1}{2^{3-3}} = 1$$

სიდიდე— H_{ij} მატრიცული ელემენტის გამოსახულებაში გამოვ-
ლის სახით შედის ყველა წევრში. აქედან გამომდინარეობს, რომ
პირველ წევრს (კულონურ ენერგიას) აქვს ერთი ტოლი კოეფიციენ-
ტი. სხვა წევრები გამოსახება შემდეგნაირად:

$$b_{ab} A_{ab} = af(P_{ab}) A_{ab} = 1 \cdot 1 \cdot A_{ab} = A_{ab}$$

$$b_{aj} A_{aj} = af(P_{aj}) A_{aj} = 1 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot A_{aj} = -\frac{1}{2} A_{aj}$$

$$b_{bc} A_{bc} = af(P_{bc}) A_{bc} = 1 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) A_{bc} = -\frac{1}{2} A_{bc}$$

$$b_{cd} A_{cd} = af(P_{cd}) A_{cd} = 1 \cdot 1 \cdot A_{cd} = A_{cd}$$

$$b_{cj} A_{cj} = af(P_{cj}) A_{cj} = 1 \cdot 1 \cdot A_{cj} = A_{cj}$$

$$b_{de} A_{de} = af(P_{de}) A_{de} = 1 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) A_{de} = -\frac{1}{2} A_{de} \quad (4.53)$$

შეადგინოთ H_{11} და S_{11} სიდიდეების გამოსახულებები:

$$H_{11} = Q + A - \frac{1}{2} A - \frac{1}{2} A + A + A - \frac{1}{2} A = Q + \frac{3}{2} A \quad (4.54)$$

$$S_{11} = 1 \quad (4.55)$$

ანალოგიური გზით შეიძლება გამოვთვალოთ დანარჩენი მატრიცული
ელემენტები. ბენზოლის და სხვა მოლეკულების გამოთვლების დეტა-
ლების გაცნობა შეიძლება ა. კუკუშკინის წიგნში.

H_{ij} ელემენტებისა და S_{ij} სიდიდეების გამოთვლის საფუძველზე
შეიძლება დავადგინოთ ბენზოლის მოლეკულის შესაბამისი მეექვსე
რიგის დეტერმინანტი, რომლის ამოხსნით მივიღებთ ენერგეტიკულ
ღონეებს და ტალღურ ფუნქციებს.

4.4. ქიმიური ბონის ნახარჯი

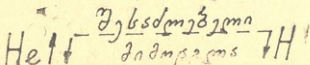
პაიტლერისა და ლონდონის ქიმიური ბმის თეორიის საფუძველზე
შეიძლება აიხსნას ქიმიური ბმის ერთ-ერთი ძირითადი თვისება—
ნ ა ჯ ე რ ო ბ ა.

შემოხსენებულმა ავტორებმა განიხილეს He ატომების ერთმანეთ-
თან ურთიერთქმედება და აგრეთვე He ატომისა და წყალბადის
ატომის ურთიერთქმედება.

განვიხილოთ მეორე შემთხვევა. ამ ამოცანის კვანტურ-ქორტური ჩამოყალიბების და ამოხსნის შედეგად შეიძლება მივიღოთ ურთიერთქმედების ენერჯისათვის შემდეგი გამოსახულება: $\frac{Q-A}{1-S^2}$

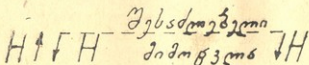
$$\varepsilon = \frac{Q-A}{1-S^2}$$

გავარკვიოთ რას გამოსახავს ε ენერჯია. რადგანაც A სიდიდე უარყოფითია და $|A| > |Q|$, ენერჯის განტრლებიდან გამოჰდინარეობს, რომ He და H ატომებს შორის აღიძვრება განზიდვა. ეს შედეგი აგრეთვე შეიძლება მივიღოთ, თუ დავუკვირდებით შემდეგ სქემას:



სქემა გვიჩვენებს, რომ პაულის პრინციპის გათვალისწინებით შესაძლებელია მხოლოდ პარალელურსპინიანი ელექტრონების მიმოცვლა, რაც დაკავშირებულია — A დადებითი სიდიდით გამოხატული განზიდვის ურთიერთქმედებასთან.

დაახლოებით ასეთივე მსჯელობა შეიძლება ჩავატაროთ H_2 მოლეკულისა და H ატომის ურთიერთქმედების შესახებ. სქემა გვიჩვენებს, რომ

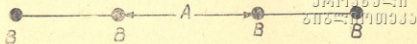


H_2 მოლეკულასა და H ატომს შორის აღიძვრება განზიდვა, რომელიც შეპირობებულია H_2 მოლეკულის ნაჯვრობით. სწორედ ამის გამო, ქიმიკოსებისათვის ცნობილია H_2 მოლეკულა და არა H_3 , H_4 და ა. შ., აგრეთვე N_2 და არა N_3 მოლეკულები.

4.5. ნაჯარი მოლეკულის ურთიერთქმედება

განვიხილოთ ორი $B-B$ ტომის ორელექტრონიანი მოლეკულის ურთიერთქმედება. ყველაზე ინტენსიური განზიდვა აღიძვრება ამ მო-

ლექტულების იმ 2 ატომს შორის, რომლებიც უახლოეს მანძილზე მოთავსებული. მართლაც, ასეთი ორელექტრონიანი სისტემისათვის



ნახ. 4.06. ორი ურთიერთმოქმედი ნაწილი მოლეკულის სქემა.

შეიძლება წარმოვადგინოთ 4 ერთნაირი ალბათობის მქონე სპინფუნქციების არსებობა:

$$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$$

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

პირველი მათგანი შეესაბამება ატომების მიზიდვას და 3 დანარჩენი — ატომების განზიდვის შემთხვევას.

ორელექტრონიანი სისტემის ურთიერთქმედების ენერგია შეიძლება გამოვსახოთ ფორმულით:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}$$

თუ მივიღებთ, რომ $1 \pm S^2 \simeq 1$, მაშინ ε_+ და ε_- ენერგიებს ექნება შემდეგი მიახლოებითი მნიშვნელობა:

$$\varepsilon_+ \simeq Q + A, \quad \varepsilon_- \simeq Q - A$$

ε_+ ურთიერთქმედების (მიზიდვის) განხორციელებას ექნება $1/4$ და ε_- — ურთიერთქმედების (განზიდვის) გამოვლენას $3/4$ ტოლი ალბათობა. აქედან გამომდინარე, საშუალო ურთიერთქმედების ენერგია ტოლი იქნება:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{4} [Q + A + 3(Q - A)] = Q - \frac{1}{2} A \quad (4.56)$$

იმის გამო, რომ $Q < \frac{1}{2} A$ ორ ატომს შორის, რომლებიც ეყუთენის სხვადასხვა მოლეკულას, აღიძვრება განზიდვა. როგორც ჩანს (4.56)

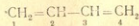
განტოლებიდან, ეს ურთიერთქმედება მიახლოებით გაიზომება მიმო-
ცვლითი ინტეგრალის ნახევრით.

ქიმიურად ნაჯერი მოლეკულების ურთიერთქმედებებზე უმუხვანა
გვიჩვენებს, რომ ბევრ შემთხვევაში მოლეკულაში უმუხვანა
შეც, მათი შეერთების საფუძველზე შეიძლება მივიღოთ ახალი ნივ-
თიერებები. აგრეთვე ცნობილია, რომ ზოგიერთი ინერტული გაზის
ატომები, რომლებსაც ჩაკეტილი ელექტრონული გარსები აქვს,
ქმნიან ფტორთან ქიმიურ ნაერთებს.

არსებული ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გამომდინარე შეიძ-
ლება დავასკვნათ, რომ ქიმიური ბმების და ინერტული გაზების ნაჯე-
რობა სინამდვილეში პირობითია. არსებობს დასაბუთებული მოსა-
ზრება იმის შესახებ, რომ დეტალური კვანტურ-ქიმიური გამოთვლე-
ბის გარეშე შეუძლებელია ნაჯერი მოლეკულებისა და ინერტული
გაზების ატომების რეაქციისუნარიანობის შეფასება.

4. 6. ბუტადიენის მოლეკულა

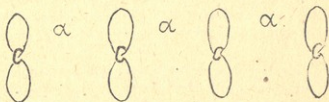
გამოვიყენოთ (4.47) განტოლება ბუტადიენის მოლეკულის აღსა-
წერად. სანამ გადავალთ მოლეკულის დახასიათებაზე, გავცნოთ ამ
სისტემის ზოგიერთ თვისებას. განვიხილოთ ბუტადიენის კლასიკური
სტრუქტურული ფორმულა:



ფორმულის თანახმად, ნახშირბადის მეორე და მესამე ატომებს
შორის არის მარტივი ბმა და, მაშასადამე, უნდა იყოს თავისუფალი
ბრუნვა ამ ბმის ირგვლივ. მოლეკულის გეომეტრიის შესწავლის საფუ-
ძველზე გვიჩვენებს, რომ $C_1 - C_2$ და $C_3 - C_4$ მანძილები მეტია ორმაგი
ბმისათვის დამახასიათებელი მანძილისათვის და $C_2 - C_3$ მანძილი ნაქ-
ლებია მარტივი ბმისათვის მიღებულ მანძილზე. უხეშად რომ ვთქვათ,
 $C_2 - C_3$ ქიმიური ბმა არის გარკვეული ზომით ორმაგი და $C_1 - C_2$ და
 $C_3 - C_4$ ქიმიური ბმები არ არიან მთლიანად ორმაგი. ბუტადიენის
ქიმიური თვისებების კვლევით დადგინდა, რომ ჰალოგენების მიერთე-
ბას აქვს ადგილი C_1 და C_4 ნახშირბადის ატომებთან. ზემოთქმული-
დან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ბუტადიენის კლასი

კური, ქიმიური სტრუქტურული ფორმულა ვერ აგვიწერს ამ მოლეკულის ქიმიურ და სტრუქტურულ თვისებებს.

ბუტადინის კვანტურ-ქიმიური დახასიათების გამარტივებისათვის წარმოვადგინოთ ეს სისტემა წრფივი სახით, ე. ი. ნახშირბადის ატომების ბირთვები განვალაგოთ ერთ სწორ ზაზზე. ამასთან, მევიზიონით რომ მანძილები ნახშირბადის ატომებს შორის ერთნაირია, მაშინ ერთნაირი იქნება აგრეთვე ნახშირბადის ატომებს შორის მიმოცვლითი ინტეგრალები. განვიხილოთ ბუტადინის მხოლოდ p -ელექტრონები, რომლებიც ქმნიან ორმაგ ბმებს. ჩვენ შეიძლება დავუშვათ, რომ π -ელექტრონები მოძრაობენ მოლეკულაში არსებული ბირთვებისა და σ -ელექტრონების ველში. ბუტადინი შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სქემის სახით:



ე. ი. ამ მიდგომის საფუძველზე ბუტადინის მოლეკულა უნდა განვიხილოთ როგორც ოთხელექტრონიანი სისტემა და გამოვიყენოთ (4.47) ენერჯის ფორმულა:

$$\varepsilon_+ = Q + \left[\frac{1}{2} \{ \alpha_0 - \beta_0 \}^2 + \frac{1}{2} \{ \beta_0 - \gamma_0 \}^2 + \frac{1}{2} \{ \gamma_0 - \alpha_0 \}^2 \right]^{1/2} \quad (4.57)$$

ბუტადინის მოლეკულის შემოხვევაში π -ელექტრონული ენერჯია მიიღებს შემდეგ გამოსახულებას:

$$\varepsilon_+ \approx \sqrt{\alpha^2 + 4\alpha^2 - 2\alpha^2} = \sqrt{3\alpha^2} = 1,73\alpha \quad (4.58)$$

ენერჯის ფორმულაში არ არის მხედველობაში მიღებული კულონური ენერჯია. ბუტადინის მოლეკულის ენერჯია შეიძლება გამოვთვალოთ კლასიკური ფორმულის მიხედვითაც, მაშინ უნდა გავითვალისწინოთ $C_1 - C_2$ და $C_3 - C_4$ ქიმიური ბმების არსებობა ($\alpha + \alpha = 2\alpha$) და დაუკავშირებელ ელექტრონებს შორის განვიხილოთ, რომელიც ვაიზომება მიმოცვლითი ინტეგრალის ნახევრით ($0,5\alpha$):

$$\varepsilon_{\pi} = \alpha + \alpha - 0,5\alpha = 1,5\alpha \quad (4.59)$$

აქედან შეიძლება გამოვთვალოთ ელექტრონების დელოკალიზაციის ენერგია შემდეგი სხვაობის სახით:

$$\epsilon_{\text{del}} = \epsilon_a - \epsilon_{\text{ar}} = 1,73\alpha - 1,5\alpha = 0,23\alpha \quad (4.60)$$

ϵ_{del} წარმოადგენს ენერგიას, რომელიც შეპირბმულმა სისტემების დელოკალიზაციით და, რომლის არსებობის შედეგად სტაბილიზებულია ბუტადიენის მოლეკულა.

4.7. აბრევირებული ნახარზი

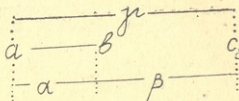
ჩვენთვის ცნობილია, რომ ქიმიურ ბმას ახასიათებს ნაჯერობა და, ამის გამო, ab მოლეკულის და c ატომის შეხვედრისას ეს ნაწილაკები განიზიდება ერთმანეთისაგან. ამ განზიდვით ურთიერთქმედებას დიდი მნიშვნელობა აქვს ქიმიური რეაქციების კინეტიკის გავებით.

მარტივ შემთხვევაში რომ წარიმართოს ქიმიური რეაქცია, ორატომიან მოლეკულას უნდა დაუახლოვდეს ერთი ატომი. ამისათვის უნდა დაიხარჯოს ენერგია, რომელიც დაძლევეს დაუკავშირებელი ატომის ელექტრონის განზიდვას ორატომიანი მოლეკულის ელექტრონული წყვილისაგან. ასეთი რეაქციის მავალითად შეიძლება განვიხილოთ წყალბადისა და დეტერიუმის მიმოცვლის რეაქცია:



დავუშვათ, რომ H ატომი უახლოვდება D_2 მოლეკულას დერძის მიმართულებით, რომელიც აერთიანებს დეტერიუმის ბირთვებს, მაშინ ატომის განზიდვა (და შესაბამისი აქტივაციის ენერგია) იქნება მინიმალური. ეს იმით არის გაპირობებული, რომ H ატომი განიზიდება მხოლოდ ახლომდგომი D მეზობლისაგან. სიმარტივისათვის შეიძლება მივიღოთ, რომ ურთიერთქმედების დროს წონასწორული მანძილი D_2 მოლეკულაში არ განიცდის ცვლილებას. აგრეთვე ამოცანის გამარტივებისათვის, როგორც ფ. ლონდონის მიერ იქნა მიღებული, შეიძლება უგულებელვყოთ, კულონური ურთიერთქმედების ენერგიის აღრიცხვა. ასეთ შემთხვევაში $a-b \dots c$ სისტემისათვის ენერგია (კულონური ენერგია უგულებელყოფილია, γ მიმოცვლითი ინტეგრალი გაცი-

ლებით უფრო მცირეა სხვა სიდიდეებთან შედარებით) შეიძლება გამოვსახოთ (იხ. გან. 4.58, 4.59).



$$\varepsilon \simeq \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - \alpha\beta}, \quad (4.61)$$

როცა b და c ატომებს შორის მანძილი არის ფიდი, მაშინ $\beta \ll \alpha$ და $\varepsilon = \alpha$.

თუ შევამცირებთ მანძილს c ატომსა და $a-b$ მოლეკულას შორის, მაშინ

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \frac{\beta}{2} + \frac{\beta^2}{4} + \frac{3}{4} \beta^2} \simeq \\ &\simeq \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \frac{\beta}{2} + \frac{\beta^2}{4}} = \alpha - \frac{\beta}{2}, \end{aligned} \quad (4.62)$$

ე. ი. $a-b \dots c$ სისტემის ენერგია იზრდება და c ატომის დაახლოებისას მოლეკულასთან უნდა შევასრულოთ მუშაობა, ე. ი. დავძლიოთ განზიდვის ძალები. თუ მუშაობა შესრულებულია და c ატომი მიყვანილია $R_{bc} = R_{ab}$, მაშინ $\beta = \alpha$ და სისტემის ენერგია ტოლი გახდება

$$\varepsilon = \alpha$$

$a-b \dots c$ სისტემის ენერგიის ასეთი შემცირება არის ელექტრონების დელოკალიზაციის შედეგი და იგი არის მინიმალური და ისეთივე სიღრმის ენერგეტიკულ ორმოშია მოთავსებული, როგორც იყო ის ორმო, რომელშიც იმყოფებოდა $a-b$ სისტემა c ატომის დიდი მანძილით დაშორების დროს.

შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ რეაქციის განხორციელებისას საჭიროა იმ პოტენციური ბარიერის გადალახვა, რომელიც ყოფს ამ ორ

პოტენციურ ორმოს. ჩვენ შეიძლება გამოვთვალოთ პოტენციური ბარიერის სიმაღლე, რადგანაც ვიცით ენერჯის დამოკიდებულება მიმოცვლითი ინტეგრალების სიდიდეზე. მოვძებნოთ სისტემის ენერჯის მაქსიმუმი, როგორც β მიმოცვლითი ინტეგრალის ფუნქციის გამოვთვალოთ

$$\frac{d\varepsilon}{d\beta} = \frac{2\beta - \alpha}{2\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} - \alpha\beta} = 0 \quad (4.63)$$

(4.63) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ სისტემის ენერჯია მაქსიმუმს, როდესაც

$$2\beta - \alpha = 0; \quad \beta = \frac{\alpha}{2} \quad (4.64)$$

მაქსიმალური ენერჯია უდრის

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{\alpha^2 + \frac{\alpha^2}{4} - \frac{\alpha^2}{2}} = \frac{\sqrt{3}\alpha}{2} = 0.86\alpha \quad (4.65)$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ სხვაობა:

$$\varepsilon - \varepsilon_{max} = \alpha - 0.86\alpha = 0.14\alpha \quad (4.66)$$

განსაზღვრავს ბარიერის სიმაღლეს (აქტივაციის ენერჯის სიდიდეს).

მთლიანად ლოკალიზებული ვალენტობის წარმოდგენების მიდგომის გამოყენებისას, აქტივაციის ენერჯია უნდა ყოფილიყო D_2 მოლეკულის α ენერჯის ტოლი, ე. ი. რეაქციის დროს უნდა ყოფილიყო გაწვეტილი ბმა D_2 მოლეკულაში, სინამდვილეში, როგორც წინაგანხილული მასალიდან ჩანს, მარტივი მიდგომის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ რეაქციისათვის აუცილებელი არ არის, მოლეკულაში დაირღვეს ქიმიური ბმა, არამედ, საკმარისია მხოლოდ ატომის განხილვის დაძლევა მოლეკულისაგან, რადგანაც c ატომის ab მოლეკულასთან საკმარის მანძილზე დაახლოებისას ($R_{ab} \geq R_{bc}$) ვიხილავთ ქიმიური ბმა ab მოლეკულაში და შეიქმნება ახალი bc მოლეკულა.

რასაკვირველია, განხილული მიდგომა წარმოადგენს ამოცანის უკიდურეს გამარტივებას, რადგანაც c ატომის გავლენის გამო მან-

ძალი ახ მოლეკულაში უნდა შეიცვალოს და მრავალი სხვა. ამ მხრივ, ჩატარებული კვლევები და არსებობს მდიდარი ლიტერატურა რომელიც აგვიწერს კვანტურ-მექანიკური მიდგომის გამოყენებით რეაქციათა ქიმიურ კინეტიკას.

აღრე ჩვენ უკვე აღვნიშნეთ, რომ ლოკალიზებულ ნევილებს (ვალენტური სქემების) მეთოდის გამოყენება მრავალელექტრონიანი სისტემებისათვის დაკავშირებულია ბევრ სიძნელესთან. ამიტომ უკანასკნელ პერიოდში უფრო მეტად განვითარდა მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი. ბევრი წამყვანი მეცნიერი თვლის, რომ ვალენტური სქემების მეთოდს განვითარების კარგი პერსპექტივა აქვს და, ამ მხრივ, უკვე არის შესრულებული მრავალი შრომა.

4.8. ქიმიური ბმის ჯარაღობა

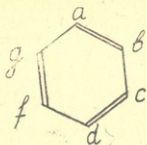
ვალენტური სქემების მეთოდში შეიძლება შევადგასოთ ქიმიური ბმის ჯარაღობა მოლეკულისათვის დამახასიათებელი სტრუქტურების მხედველობაში მიღებით. ვაგარჩიოთ ეს საკითხი ბენზოლის მაგალითზე.

ბენზოლის მოლეკულისათვის ძირითადია კეკულეს სტრუქტურები. ამის გამო, თუ გამოვიყენებთ შემდეგ ფორმულას ბმის ჯარაღობის დასადგენად:

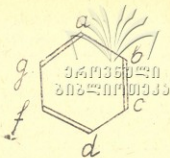
$$k_{ab} = \sum c_i k_{ab}(i).$$

სადაც c_i არის სტრუქტურის წილი (ფასი), $k_{ab}(i)$ უდრის 1, როდესაც a და b ატომები i -ურ სტრუქტურაში არის ქიმიურად დაკავშირებული ერთმანეთთან და $k_{ab}(i)$ ტოლია 0, თუ a და b არ ქმნიან ქიმიურ ბმას. იმ შემთხვევაში, როდესაც ბენზოლისათვის მივიღებთ მხედველობაში მხოლოდ კეკულეს ორ სტრუქტურას, მაშინ $c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$.

$k_{ab}(1) = 2$ (პირველ სტრუქტურაში, a და b ატომებს შორის არის შექმნილი ორი ბმა) და $k_{ab}(2) = 1$ (მეორე სტრუქტურაში არის შექმნილი ერთი ბმა).



სტრუქტურა 1

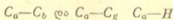


სტრუქტურა 2

$$\text{აქედან } k_{ab} = 0,5 \cdot 2 + 0,5 \cdot 1 = 1,$$

ატომის ვალენტობის რიცხობრივი მნიშვნელობა ადვილად გამოითვლება, თუ დავაჯამებთ ჯერადობის მაჩვენებლებს. მაგალითისათვის განვიხილოთ ისევ ბენზოლის მოლეკულაში ნახშირბადის *a* ატომის ვალენტობა *V*. მართლაც, თუ $V = \sum k_{ab}$, მაშინ ნახშირბადის ატომი *a* დაკავშირებული იქნება ნახშირბადის *b* და *g* ატომებთან და ერთ წყალბადის ატომთან. აქედან

$$V(c_a) = 1,5 + 1,5 + 1 = 4$$



ბმების ჯერადობის
მაჩვენებლები

ბმის ჯერადობის
მაჩვენებელი

4.9. რეზონანსის თეორია

ელექტრონული წყვილების ან ვალენტური სქემების თეორიასთან მჭიდროდ დაკავშირებულია რეზონანსის თეორია.

ვანტ-ჰოფის, ლებელის, ბუტლეროვისა და სხვა მეცნიერთა მიერ, მოლეკულების ქიმიური აგებულების თეორიების განვითარებისას შემჩნეულ იქნა, რომ არის ბევრი მოლეკულა, რომელთა თვისებების აღწერა ერთი სტრუქტურული ფორმულით შეუძლებელია. სწორედ ამან განაპირობა რეზონანსისა და მეზომერიის თეორიების შექმნა.

რეზონანსის თეორია ჩამოაყალიბა ლაინუს პოლინგმა ჩვენი საუ-

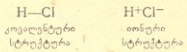
ქონის ოციან-ოცდაათიან წლებში. ასეთი მიდგომის დროს მოლეკულის ქიმიური თვისებების დასახასიათებლად გამოყენებულია ამ ატომური სისტემისათვის შესაძლებელი რამდენიმე სტრუქტურული ფორმულა (ან შემოკლებით სტრუქტურები).

ქარქვეშული

მოლეკულის თვისებებზე გარკვეული სტრუქტურების (რეზონანსის) განხორციელებისას დაცულ უნდა იქნეს შემდეგი ძირითადი პირობები:

- 1) სტრუქტურები, რომლებიც მიიღებენ მონაწილეობას რეზონანსში, უნდა ხასიათდებოდნენ ერთნაირი გეომეტრიით.
- 2) რეზონანსში ვერ მიიღებენ მონაწილეობას მოლეკულური სტრუქტურები სხვადასხვა გაუწყვილებელი ელექტრონების რიცხვით.
- 3) თუ წინაპირობები შესრულებულია, მაშინ რეზონანსი ეფექტურია იმ სტრუქტურებს შორის, რომლის ენერგიები ახლოს არის ერთმანეთთან.

ჩვენ შეგვიძლია მოვიყვანოთ რამდენიმე მაგალითი კონკრეტული მოლეკულებისათვის რეზონანსის თეორიის მიხედვით. ამ შემთხვევაში ძირითად სტრუქტურებად გვევლინება



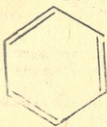
ქლორწყალბადის მოლეკულის პოლარობა (დიპოლური მომენტი) შეპარობებულია იონური სტრუქტურის გავლენით. რეზონანსის შედეგად მოლეკულის სტაბილურობა გაზრდილია.

ნახშირბადის ოქსიდი. CO-სთვის უნდა ვივარაუდოთ რეზონანსი შემდეგ ძირითად სტრუქტურებს შორის:



სტრუქტურას, სადაც არის წარმოდგენილი სამმაგი ბმა, დიდი მნიშვნელობა აქვს, რადგანაც მისი გავლენით მოლეკულა მეტად სტაბილური ხდება (დისოციაციის ენერგია უდრის 1072 კჯოული. მოლი⁻¹), და ხასიათდება მაღალი რბევის სიხშირით (2155 სმ⁻¹) და დაბალი დიპოლური მომენტით. ნახშირბადის ოქსიდის მოლეკულა არის მტკიცე ნაერთი, რომლის დაყენება ძნელია.

ბენზოლი. ამ მოლეკულისათვის რეზონანსის თეორიით ყველაზე მნიშვნელოვანია კეკულეს ორი სტრუქტურა:



მაგრამ არ არის გამორიცხული რეზონანსში აგრეთვე დიუარის შემდეგი სტრუქტურების მონაწილეობა:



ჩამოთვლილი სტრუქტურების ერთმანეთზე „დალაგებით“ გასაგები ხდება ბენზოლში C—C ქიმიური ბმების ტოლფასობა და ამ მოლეკულის ქიმიური ხასიათი, განსხვავებული უჯერი ნახშირწყალბადების თვისებებისაგან.

ჯორჯ უელანდი თავის წიგნში (მითითებულია ლიტერატურის სიაში) აღნიშნავს, რომ: „რეზონანსის იდეა, არის გაცილებით უფრო მეტად გონებაჭკრეტითი კონცეფცია, ვიდრე სხვა ფიზიკური თეორიები. ის არ გადმოგვეცემს მოლეკულის რაიმე შინაგან თვისებას, ის არის მათემატიკური ხერხი, გამოგონილი ფიზიკოსის ან ქიმიკოსის მიერ თავის მოხერხებულობისათვის“ მის მიერ აგრეთვე ხაზგასმულია ის, რომ არ უნდა მივიანიჭოთ რეზონანსულ სტრუქტურებს რაიმე ფიზიკური შინაარსი.

მეზომერიის თეორია, რომელიც განავითარეს რობინსონმა და ინგოლდმა, ეხება უმთავრესად ნაერთებს შეუღლებული ორმაგი ქიმიური ბმებით და ითვალისწინებს მოლეკულური ელექტრონების გადასაცე-

ლებას კლასიკურ მოლეკულურ სტრუქტურულ ფორმულასთან შედარებით. ეს თეორია მოლეკულის პოლარიზაციის საფუძველზე ცენტრებს ახსნას მისი თვისებები.



ამოცანები

ქართული
საბჭოთაო

4.1. განსაზღვრეთ ნორმირების მუდმივა ორატომიანი მოლეკულის შემდეგი ტალღური ფუნქციისათვის:

$$\psi = N[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

4.2. გამოთვალეთ არაორთოგონალობის ინტეგრალის მნიშვნელობა წყალბადის მოლეკულისათვის, როდესაც ატომებს შორის მანძილი $R = 0,74 \text{ \AA}$. გამოიყენეთ არაორთოგონალობის გამოთვლისათვის შემდეგი ფორმულა:

$$S = e^{-D} \left(1 + D + \frac{1}{3} D^2 \right)$$

აქ

$$D = \frac{R}{a_0}; \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

4.03. გამოთვალეთ ბმის ჯერადობა ბენზოლის მოლეკულაში ნახშირბადის a და b ატომებს შორის. მიიღეთ მხედველობაში კვანძის სტრუქტურების გარდა აგრეთვე დიუარის სტრუქტურები.

თ ა ვ

მოლეკულური ორბიტალური მეთოდი

კვანტური ქიმიისათვის დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მოლეკულური ორბიტალების მეთოდს. ამ მიდგომის თეორიულ საფუძვლები ჩამოყალიბებულ იქნა ოციან-ოცდაათიან წლებში ფ. ჰუნდის, რ. შლიფფინის, დ. ხარტრის, ჯ. სლეტერის, ვ. ფოკისა და სხვათა მიერ.

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის ვარიანტები დაამუშავა მრავალმა მეცნიერმა. ამ მასალას ჩვენ გავეცნობით შემდეგში.

მოლეკულური ორბიტალებისა და ლოკალიზებული წყვილების მეთოდები, არსებითად, განსხვავდება ერთმანეთისაგან მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციის წარმოდგენის მხრივ. ასე, მაგალითად, წყალბადის მოლეკულის ტალღური ფუნქციის ჰაიტლერ-ლონდონისებური დახასიათების დროს ნაგულისხმევაა ორ ატომს შორის ქიმიური ბმის განხორციელება. ამის შესაბამისად ტალღური ფუნქცია ლებულოვს შემდეგ სახეს:

$$\Psi_{\text{H-L}} = c_1 \Psi_a(1) \Psi_b(2) + c_2 \Psi_a(2) \Psi_b(1) \quad (5.01)$$

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის თანახმად, წყალბადის მოლეკულის შემთხვევაში უნდა მოვითავსოთ ჯერ ერთი და შემდეგ მეორე ელექტრონი ორი პროტონის ველში:

$$\Psi_1 = c_1' \chi_a(1) + c_2' \chi_b(1) \quad (5.02a)$$

პირველი ელექტრონი იმყოფება a და b ბირთვების ველში.

$$\Psi_2 = c_1'' \chi_a(2) + c_2'' \chi_b(2) \quad (5.02b)$$

მეორე ელექტრონი იმყოფება a და b ბირთვების ველში. აქ χ_a და χ_b წარმოადგენს a და b ატომების ტალღურ ფუნქციებს.

სამცენტრიანი და სამელექტრონიანი სისტემის შემთხვევაში, პირველი ელექტრონისათვის ტალღურ ფუნქციას ექნება შემდეგი სახე:

$$\psi_1 = c_1'' \chi_a(1) + c_2'' \chi_b(1) + c_3'' \chi_c(1) \quad (5.03)$$

დანარჩენი ელექტრონების შესაბამისი ტალღური ფუნქციები გამოისახება ანალოგიური ფორმულებით. ისინი ვანსხვავებულია ψ_1 ფუნქციის გამოსახულებებისაგან მხოლოდ χ_a , χ_b და χ_c ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან მდგომი კოეფიციენტებით.

n ცენტრიანი და n ელექტრონიანი სისტემის შემთხვევაში ტალღური ფუნქცია i -ური ელექტრონისათვის გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\psi_i = c_1^i \chi_a(i) + c_2^i \chi_b(i) + \dots + c_n^i \chi_n(i) \quad (5.04)$$

მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციის ასეთი წარმოდგენა ცნობილია როგორც ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციის მიხედობა.

მოლეკულური სისტემის ენერჯიის შესაბამისი დეტერმინანტის მისაღებად უნდა გავიხსენოთ (3.21) განტოლება:

$$E = \frac{\int \psi_i H \psi_i d\tau}{\int \psi_i^2 d\tau}$$

და ვიპოვოთ

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_1^i} \right)_{c_2^i, c_3^i, \dots, c_n^i} = 0; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial c_2^i} \right)_{c_1^i, c_3^i, \dots, c_n^i} = 0; \quad \dots; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial c_n^i} \right)_{c_1^i, c_2^i, \dots, c_{n-1}^i} = 0$$

აღნიშნული n პირობიდან მივიღებთ n განტოლებას, რომელთა საფუძველზე შევადგენთ შესაბამის დეტერმინანტს.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, მოლეკულური ორბიტალების მეთოდით ტალღური ფუნქციის შედგენისას ადგილი აქვს გარკვეული ატომურ-ტალღური ფუნქციების კომბინირებას. ირკვევა, რომ ატომურ-ტალღური ფუნქციები, რომელთა საფუძველზე აგებულია მოლეკულურ-ტალღური ფუნქცია, უნდა უპასუხებდეს გარკვეულ მოთხოვნებს.

სიმარტივისათვის განვიხილოთ შემდეგი სახის ორცენტრიანი ტალღური ფუნქცია:

$$\psi = c_1 \chi_a + c_2 \chi_b, \quad (5.05)$$

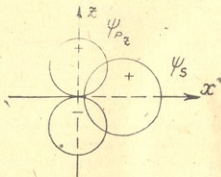
მაშინ χ_a და χ_b ატომურ-ტალღურ ფუნქციებს უნდა ჰქონდეს შემდეგი თვისებები:

1) A და B ატომების ენერგიები, რომლებიც უბასუხებს χ_a და χ_b ტალღურ ფუნქციებს, სიდიდით ერთმანეთთან შედარებით ახლოს უნდა იყოს. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, A და B ატომების შესაბამისი იონიზაციის პირველი პოტენციალები ან მათი ელექტროუარყოფითობები შედარებით ახლოს უნდა იყოს ერთმანეთთან. მაშინ უნდა აღინიშნოს, რომ c_1 და c_2 კოეფიციენტების ფარდობის სიდიდეს დამოკიდებულია AB ქიმიური ბმის პოლარობა;

2) ადგილი უნდა ჰქონდეს χ_a^2 და χ_b^2 ელექტრონული ღრუბლების რაც შეიძლება, სრულ გადაფარვას. ეს მოთხოვნა ადვილი გასაგებია, რადგანაც A და B ბირთვები ისეთი მანძილით უნდა იქნეს დასტოვებული, რომ შესაძლებელი გახდეს საზიარო ელექტრონული ღრუბლის წარმოშობა;

3) χ_a და χ_b ატომურ-ტალღურ ფუნქციებს უნდა ჰქონდეს მოლეკულის ღერძის მიმართ სიმეტრიის ერთნაირი თვისებები.

ამ უკანასკნელი მოთხოვნის საილუსტრაციოდ შეიძლება მოვიყვანოთ ჩარლზ კოულსონის მიერ მოცემული მაგალითი.



$$S = \int \psi_s \psi_{pz} d\tau = 0$$

ნახ. 5.01 a . ψ_s და ψ_{pz} ტალღური ფუნქციების შესაბამისი ელექტრონული ღრუბლების გადაფარვის სქემა. გადაფარვის ინტეგრალი $S_{sz} = \int \psi_s \psi_{pz} d\tau = 0$.

თუ დავუშვებთ, რომ χ_a და χ_b წარმოადგენს შესაბამისად ψ_s და ψ_{pz} ტიპის ტალღურ ფუნქციებს, მაშინ S_{ab} გადაფარვის ინტეგრალი ტოლი იქნება

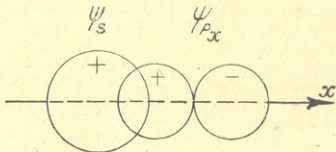
$$S_{ab} = \int \psi_s \psi_{p_x} d\tau$$

(5.06)

ეს სიდიდე, თავის მხრივ, უდრის საწინააღმდეგო ნიშნების მქონე ერთნაირი წვერის ჯამს. აქედან გამომდინარეობს, რომ S_{ab} აღნიშნავს ნული უნდა იყოს ნულის ტოლი.

ასეთ მდგომარეობას ადვილი აქვს იმიტომ, რომ p_x ტალღური ფუნქციის ერთი ნახევრის ნიშანი დადებითია, ხოლო მეორე ნახევრის ნიშანი — უარყოფითი.

აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ψ_{p_x} და ψ_s ტალღური ფუნქციების კომბინირება არ შეიძლება. საერთოდ, ψ_{p_x} ფუნქციის კომბინირება არ შეიძლება სხვა ატომის ψ_s , ψ_{p_x} და ψ_{p_y} ტალღურ ფუნქციებთან. ამასთან, შეიძლება ψ_s ტალღური ფუნქციის კომბინირება სხვა ატომის ψ_s და ψ_{p_x} ტალღურ ფუნქციებთან. უფრო



$$S = \int \psi_s \psi_{p_x} d\tau > 0$$

ნახ. 5.01 ბ. ψ_s და ψ_{p_x} ტალღური ფუნქციების შესაბამისი ელექტრონული ორბიტლების გადაფარვის სქემა. $S_{sx} = \int \psi_s \psi_{p_x} d\tau > 0$.

სრული მონაცემები s , p და d ფუნქციების გადაფარვის შესახებ მოცემულია 5.01 ცხრილში. აქვე უფრო ზოგადად უნდა ითქვას, რომ მოლეკულური ორბიტალები, სიმეტრიის ერთი ჯგუფის ფარგლებში, ხასიათდება ნულისაგან განსხვავებული გადაფარვის ინტეგრალით.



S, p და d ტალღური ფუნქციების გადაფარვა

ქვემოთაა

ბიბლიოქოლი

x_{ii}	z	z'
S	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$
p_x	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, p_{xz}, d_{yz}$
p_y	p_y, d_{xy}, d_{xz}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
d_{xy}	p_y, d_{xy}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
d_{yz}	d_{yz}	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
$d_{x^2-y^2}$	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

$$\int \chi_p \chi_{p'} d\tau > 0$$

$$\int \chi_p \chi_{p'} d\tau = 0$$

ორატომიანი მოლეკულების მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის ჩარჩოებში განხილვისას, ჩვენ უნდა შემოვიდეთ ორბიტალების გარკვეული დახასიათება ისეთი მაჩვენებლების მიხედვით, როგორც არის მათი სიმეტრია და ბმის ან ანტიბმის ხასიათი.

დავუშვათ, რომ მოლეკულის ლერძი ემთხვევა x კოორდინატს, მაშინ, თუ ორბიტალი ამ ლერძის მიმართ სიმეტრიულია, მას აღნიშნავენ ბერძნული σ —ასოთი. თუ ატომებს გააჩნია p —ელექტრონები, მაშინ მას აღნიშნავენ π —ასოთი. იმისდა მიხედვით, თუ რის ტოლია მოლეკულის (ბმის) იმპულსის კომპონენტის პროექციის სიდიდე x ლერძზე, ჩვენ გვაქვს საქმე σ -, π -, δ -... ორბიტალებთან:

იმპულსის მომენტის

პროექციის სიდიდე

ორბიტალის აღნიშვნა

0 1 2

σ π δ

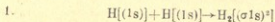
როგორც ირკვევა, ატომების ურთიერთქმედებისას ჩვენ ვღებულობთ ბმისა და ანტიბმის მოლეკულურ ორბიტალებს და შესაბამის ენერგეტიკულ დონეებს. ბმის ორბიტალები აღნიშნება ბერძნული ასოებით: σ -, π -, δ —და გამთიშავი მდგომარეობები ხასიათდება ვარს-

კელაიანი ასობით: σ^* -, π^* -, δ^* -. ამ მახასიათებლებთან ერთად ორ-
ატომიანი მოლეკულებისათვის მნიშვნელოვანია აგრეთვე მათი სიმეტ-
რიის თვისებები მოლეკულის ცენტრის მიმართ. თუ ორატომიანი მოლეკულა
მეტრიულია, მაშინ მას აღნიშნავენ g ასოთი (გერმანულად $gerade$)
და თუკი ასიმეტრიულია— u ასოთი (გერმანულიდან ungerade).

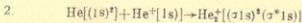
ორბიტალების ენერგეტიკული მდგომარეობების ფარდობითი შეფა-
სება შეიძლება მიახლოებით მოცემული რიგის სახით:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi_y 2p = \pi_z 2p < \pi^* 2p < \sigma^* 2p$$

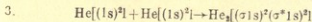
ორი ატომის ურთიერთქმედებისას შეიძლება მივაღწიოთ მტკიცე ან
არამტკიცე მოლეკულური სისტემა. მოლეკულური ორბიტალების
თეორიის წარმოდგენების თანახმად ჩვენ მივიღებთ მტკიცე მოლეკუ-
ლას იმ შემთხვევაში, თუ ბმის ორბიტალებზე მყოფი ელექტრონების
რიცხვი ჭარბობს ანტიბმის ორბიტალებზე დასახლებულ ელექტრონე-
ბის რიცხვს. ამ პრინციპიდან გამომდინარე, უნდა განვიხილოთ A_2
ტიპის მოლეკულების წარმოშობის პროცესი. დაეიწყეთ წყალბადის
მოლეკულის წარმოქმნის შემთხვევიდან და შემდეგ გადავიდეთ უფრო
მაღელ მოლეკულებზე.



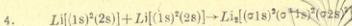
ე. ი. წყალბადის ორი ატომის ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება
ქიმიური ბმის შესაბამისი სტრუქტურა $(\sigma 1s)^2$.



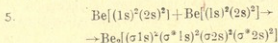
როგორც ჩანს, ჰელიუმის ატომისა და ერთმეხტიანი ჰელიუმის
იონის ურთიერთქმედებისას წარმოქმნილი ჰელიუმის მოლეკულური
იონი სტაბილური უნდა იქნეს, რადგანაც ბმის ორბიტალზე მოთავსე-
ბულია 2 ელექტრონი და ანტიბმის (გამთიშავ) ორბიტალზე 1 ელექტ-
რონი. მართლაც, დადგენილია, რომ ასეთი მოლეკულები არსებობენ
განმუხტვის მიღებში.



ჰელიუმის ატომების ურთიერთქმედებისას, ჰელიუმის სტაბილური
მოლეკულა ვერ შეიქმნება, რადგანაც 2 ელექტრონი იმყოფება ბმის
ორბიტალზე და დანარჩენი 2 ელექტრონი ანტიბმის ორბიტალზე. ე. ი.
ჰელიუმის ატომების შეხვედრისას მათ შორის აღიძვრება განზიდვა.

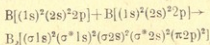


ლითიუმის მოლეკულაში ელექტრონების ორი წყვილი, ვინაიდან ბმის და ერთი წყვილი ანტიბმის ორბიტალზე. აქედან გამომდინარეობს, რომ ასეთი მოლეკულა იქნება სტაბილური, რაც დასტურდება ცდით.



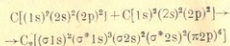
ბერილიუმის მოლეკულური ელექტრონული კონფიგურაციული სტრუქტურა მეტყველებს იმაზე, რომ ეს სისტემა არასტაბილურია.

6. ბორის ატომს $(1s)^2$ და $(2s)^2$ გარსების გარდა აქვს ერთი p -ელექტრონი. ამის გამო, ბორის მოლეკულაში იწყება π -ორბიტალების შექმნა:

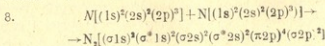


საგულსხმოა, რომ ბორის მოლეკულაში ორი p -ელექტრონი განლაგდება ორმაგად გადაგვარებულ ენერგეტიკულ დონეზე და ამის გამო, მათი სპინები არ იქნება კომპენსირებული.

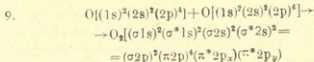
7. შემდეგი ელემენტი არის ნახშირბადი, რომელსაც ელექტრონულ კონფიგურაციაში ორი გაუწყვილებელი p ელექტრონი აქვს



C_2 მოლეკულაში არის განხორციელებული ორმაგი ქიმიური ბმა p -ელექტრონების მიერ.



აზოტის მოლეკულაში განხორციელებულია ერთი σ -ბმა და ორი π -ბმა, ე. ი. აზოტის ატომებს აკავშირებს სამმაგი ბმა.



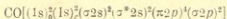
ქანგბადის მოლეკულის ელექტრონულ სტრუქტურაში არის 3 ბმისა და 1 ანტიბმის π -ორბიტალები. ამის გამო, მოლეკულაში განხორციელებულია ორმაგი ქიმიური ბმა. გარდა ამისა, უნდა აღინიშნოს, რომ ქანგბადის მოლეკულაში ორი უკანასკნელი ელექტრონული ლებიც მოთავსებულია ორჯერადად გადაგვარებულ ანტიბმის ორბიტალებზე. განაპირობებს მოლეკულის პარამაგნეტიზმს, რადგანაც მათი სპინები არ არის კომპენსირებული.

საგულისხმოა, რომ მოლეკულური კათიონი O_2^+ უფრო მტკიცეა O_2 მოლეკულაზე, რადგანაც მას აქვს დაკარგული ერთი ელექტრონი ანტიბმის ორბიტალიდან.

მოლეკულური ორბიტალების თეორიის თანახმად, ქიმიური ბმის ჯერადობა ორატომიან მოლეკულაში შეიძლება დავადგინოთ, თუ ბმის ორბიტალებზე ელექტრონების რიცხვს (n) გამოვაკლებთ ანტიბმის ორბიტალებზე მყოფ ელექტრონების რაოდენობას (n^*) და ამ სხვაობას გავყოფთ ორზე:

$$G = \frac{n - n^*}{2}$$

სხვადასხვა ატომების მჭონე პეტერონუკლეარული ორატომიანი მოლეკულების ელექტრონული კონფიგურაციების ჩაწერა მიახლოებით შეიძლება, თუ არსებობს A_2 ტიპის იზოელექტრონული მოლეკულა. ასე, მაგალითად, N_2 და CO მოლეკულებს გააჩნია 14—ელექტრონიანი გარსები, აქედან შეიძლება აზოტის მოლეკულის ელექტრონული კონფიგურაციის გამოყენებით ნახშირბადის მონოქსიდის მოლეკულის სავარაუდო ელექტრონული კონფიგურაცია წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:



ნახშირბადის მონოქსიდის ელექტრონული კონფიგურაციიდან გამოვინარეობს, რომ ამ მოლეკულაში განხორციელებულია სამმაგი ქიმიური ბმა, რაც მის დიდ მდგრადობას განაპირობებს.

არსებობს მოლეკულური ორბიტალების თეორიის ზუსტი და მიახლოებითი ვარიანტები.

ამ თეორიებს შორის განსხვავება ძირითადად გამოწვეულია იმით, რომ მიახლოებით ვარიანტებში მოლეკულის სრული ენერჯიის ოპერატორში (ჰამილტონიანში) არ არის აღრიცხული (ან ცხადად

არ არის აღრიცხული) ელექტრონებს შორის განზიდვის ურთიერთქმედება.

მოლეკულური ორბიტალების ზუსტი თეორია განავითარა ს. ს. ჯ. რუტაანმა 1951 წ., რომელშიც აღრიცხულია მოლეკულაში შემავალი ატომების ელექტრონებსა და ბირთვებს შორის ურთიერთქმედება.

5. 1. 1. რუტაანის განტოლებები

თუ დავუშვებთ, რომ მოლეკულაში ქიმიური ბმის განხორციელების დროს მონაწილეობს ელექტრონების ლუწი რიცხვი (n), მაშინ სრული მოლეკულურ-ტალღური ფუნქცია შეიძლება გამოვსახოთ სლექტერის ერთი დეტერმინანტის სახით:

$$\psi = \det | \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_n | \quad (5.07)$$

რადგანაც (5.07) ტალღური ფუნქცია არის ნორმირებული, შესაბამისი მდგომარეობის ენერგია შეიძლება გამოვსახოთ (5.08) განტოლებით

$$E = \int \psi H \psi d\tau \quad (5.08)$$

(5.08) განტოლებიდან შეიძლება მივიღოთ ენერგიის შემდეგი გამოხატულება:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2I_{ij} - K_{ij}) + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (5.09)$$

აქ ϵ_i არის i -ური ენერგეტიკული დონის ენერგია, რომელზედაც ორი ელექტრონია მოთავსებული. მეორე წევრში შემავალი I_{ij} და K_{ij} კულონური და მიმოცვლითი ინტეგრალების დახასიათება ადრე იყო მოცემული. მესამე წევრი წარმოადგენს მოლეკულაში შემავალი დადებითი ბირთვების განზიდვას.

რუტაანის მიერ მიღებული განტოლებათა სისტემა იძლევა საშუალებას, მოვქმენოთ ენერგეტიკული და კოეფიციენტები ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან :

$$\sum_{\nu=1}^n c_{j\mu}(F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0$$

$$\mu = 1, 2, 3, \dots, n$$

(5.10) განტოლებაში მოცემულ სიდიდეებს აქვს შემდეგი მნიშვნელობები:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_j \sum_\lambda \sum_\sigma c_{j\lambda} c_{j\sigma} [2(\mu\nu/\lambda\sigma) - (\mu\lambda/\nu\sigma)], \quad (5.11)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) d\tau_1, \quad (5.12)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1) \mathbf{H}_\nu \chi_\nu(1) d\tau_1, \quad (5.13)$$

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \iint \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) r_{12}^{-1} \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (5.14)$$

(5.12; 5.13; 5.14) გამოსახულებები განსაზღვრავენ χ_μ და χ_ν ატომური ორბიტალების გადაფარვას და ელექტრონების ურთიერთქმედებას ჩონჩხთან და ერთმანეთთან. რუტანის განტოლებათა სისტემის ამოხსნისათვის გამოსათვლელია $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$ ტიპის ერთელექტრონიანი ინტეგრალების p რაოდენობა და ორელექტრონიანი $(\mu\nu/\lambda\sigma)$ ინტეგრალების ტიპის q რაოდენობა. შეიძლება იმის ჩვენება, რომ ინტეგრალების $q + p$ რაოდენობა n^4 პროპორციულია, სადაც n მოლეკულაში არსებული ელექტრონების რიცხვია.

5. 1. 2. რუტანის მეთოდის გამოყენება წყალბადის მოლეკულისათვის

წინა პარაგრაფში ჩვენ გავეცანით რუტანის ძირითად განტოლებას ჩაკეტილი გარსებისათვის და აგრეთვე მატრიცული ელემენტების გამოსახულებებს.

წყალბადის მოლეკულისათვის ტალღური ფუნქციის ზოგადი სახე მოცემულია ქვემოთ:

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$$

აქ χ_1 და χ_2 წარმოადგენს წყალბადის ატომების ძირითადი მდგომარეობის ტალღურ ფუნქციებს.



წყალბადის მოლეკულისათვის c_1 და c_2 კოეფიციენტებისათვის რუტანის ფორმულების შესაბამისად შეიძლება დაიწეროს ორი შემდეგი განტოლება:

$$c_1(F_{11}-\varepsilon) + c_2(F_{12}-\varepsilon S_{12}) = 0$$

$$c_1(F_{21}-\varepsilon S_{11}) + c_2(F_{22}-\varepsilon) = 0$$

წყალბადის მოლეკულა წარმოადგენს სიმეტრიულ სისტემას. ამის გამო, შეიძლება დავწეროთ შემდეგი ტოლობები:

$$F_{11} = F_{22}; F_{12} = F_{21}; S_{12} = S_{21} = S.$$

ზემოთ მოცემული კოეფიციენტებისათვის განტოლებების შესაბამისად შეიძლება, შევადგინოთ დეტერმინანტი, რომელიც უნდა გავუტოლოთ ნულს:

$$\begin{vmatrix} F_{11}-\varepsilon & F_{12}-\varepsilon S \\ F_{21}-\varepsilon S & F_{22}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ სისტემის ენერჯიის ორ მნიშვნელობას:

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1 - S}$$

შეიძლება იმის დამტკიცება, რომ ენერჯიის ε_1 მნიშვნელობისათვის კოეფიციენტები $c_1 = c_2$, რაც აგრეთვე სისტემის სიმეტრიიდან გამომდინარეობს. თუ გავითვალისწინებთ ტალღური ფუნქციის ψ -ს ნორმირების პირობას შეიძლება დავადგინოთ, რომ

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

აქედან გამომდინარე, პირველი ტალღური ფუნქცია ψ_1 იქნება ტოლი:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_1 + \chi_2)$$

იმ შემთხვევაში, თუ გამოვიყენებთ ენერჯიის მეორე მნიშვნელობას ε_2 -ს, მაშინ კოეფიციენტებისათვის გვექნება შემდეგი თანაფარდობა

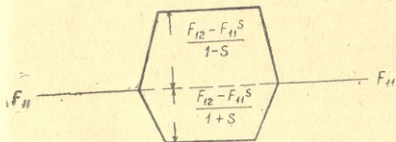
$c_1 = -c_2$, $\psi_2 = c_2(\chi_1 - \chi_2)$ ფუნქციონალ გამომდინარე, რომელიც ნორ-
 მირებულია, მივიღებთ $c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$ კოეფიციენტის მნიშვნელო-
 ბას. აქედან ψ_2 იქნება ტოლი

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_1 - \chi_2)$$

ε_1 და ε_2 ენერგიების გამოსახულებები შეიძლება წარმოვადგინოთ
 შემდეგი სახით:

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1+S} = \frac{F_{11} + F_{11}S + F_{12} - F_{11}S}{1+S} = F_{11} + \frac{F_{12} - F_{11}S}{1+S}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1-S} = \frac{F_{11} - F_{11}S - F_{12} + F_{11}S}{1-S} = F_{11} - \frac{F_{12} - F_{11}S}{1-S}$$



ნახ. 5.02. წყალბადის მოლეკულის ბმის და ანტიბმის
 ენერგეტიკული დონეები.

როგორც ჩანს, ზემოთ მოყვანილი განტოლებებიდან ანათლის საწ-
 ყისად არის აღებული F_{11} . თუ მოცემულ განტოლებებში შევადარებთ
 მეორე წევრებს დავინახავთ, რომ $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

5.2 Ab initio გამოთვლა

მოლეკულის ენერჯის ან სხვა რომელიმე ფიზიკური დამახასიათე-
 ბელი სიდიდის გამოთვლა ს. ს. ჯ. რუტანის მეთოდის გამოყენებით
 დაკავშირებულია ძალიან შრომატევად გამოთვლებთან. საკმარისია

აღნიშნოთ, რომ რუტაანის განტოლებებში შემავალი ურთიერთკმე-
დების ინტეგრალების რიცხვი წყალბადის მოლეკულისათვის უდრის 9
და ბენზოლის მოლეკულისათვის კი 222777-ის ტოლია.

რუტაანისეულ გამოთვლებს ხშირად უწოდებენ *აბინიტო* გამო-
თვლებს, ან კიდევ *ab initio* (ლათინურად—თავდასაწყისი) გამო-
თვლებს.

ზემოხსენებულიდან ვსაბუთებთ, თუ რა დიდი მნიშვნელობა ენიჭება
ს. ს. ჯ. რუტაანის მეთოდთან შედარებით უფრო გამარტივებულ ნა-
ხევრად ემპირიულ გამოთვლის მეთოდებს. ეს მეთოდები იყენებს გა-
მარტივებულ მოლეკულური ორბიტალების თეორიას და ცდისეულ
(ემპირიულ) მონაცემებს.

5.3. ორბიტალური მინიმალური და მაქსიმალური ბაზისი

თუ მოლეკულის თვისებების დახასიათებისას (გამოთვლისას) გამო-
ყენებულია მხოლოდ ვალენტური ელექტრონების ორბიტალები, მაშინ
იტყვიან, რომ აღებულია ტალღური ფუნქციების მინიმალური ბაზისი.
იმ შემთხვევაში, როდესაც ატომების ვალენტური ელექტრონების
გარდა მხედველობაშია მიღებული აგრეთვე, შინაგანი და ზღვარში
ატომში არსებული ყველა ელექტრონი, მაშინ გამოთვლა სრულდება
ორბიტალების მაქსიმალური ბაზისით. რასაკვირველია, უკანასკნელი
მიდგომის საფუძველზე მიღებული გამოთვლის შედეგები პირველთან
შედარებით გაცილებით უფრო სარწმუნოა.

5.4. მონაკრული ორბიტალური თანმიმდევრული მიხედვები

ეს მეთოდები ცნობილია, აგრეთვე, როგორც ნახევრად ემპირიულ-
ლი. ამ მიდგომის დროს, ძირითადად გამოყენებულია ორბიტალების
მინიმალური ბაზისი, რომელიც ვალენტური ორბიტალებს ბაზისად
გვევლინება.

5.4.1. ნულოვანი დიფერენციალური გადაფარვის მიხედვები

ნახევრად ემპირიულ მეთოდებში უმთავრესად გამოყენებულია ნუ-
ლოვანი დიფერენციალური გადაფარვის (ნდგ) მიხედვები*.

* ინგლისურად—ZDO—Zero Differential Overlap; რუსულად—НДП—
приближение нулевого дифференциального перекрывания.

χ_k და χ_l ატომური ტალღური ფუნქციების S_{kl} დიფერენციალურ გადაფარვაში (არ აურიოთ ლ. კრონეკერის δ სიმბოლოსთან) უნდა გავიგოთ i ელექტრონის ყოფნის ალბათობა მოცულობის ელემენტში, რომელიც საზიაროა χ_k და χ_l ფუნქციებისათვის:

$$S_{kl} = \chi_k(i)\chi_l(i) \quad (5.15)$$

ნულოვან დიფერენციალური გადაფარვის მიახლოებაში S_{kl} განსხვავებულია ნულისაგან მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ $k=l$. აქედან გამომდინარე, შეიძლება მოლეკულური ორბიტალების თეორიის განტოლებებში შემაგალი ყველა ინტეგრალის უგულებელყოფა, სადაც $k \neq l$ პირობებში არის $\chi_k(i)\chi_l(i)$ ტიპის წევრები.

ნ დ გ მიახლოება გავლენას ახდენს შემდეგ ინტეგრალებზე: გადაფარვის ინტეგრალზე:

$$S_{kl} = \int \chi_k(i)\chi_l(i) d\tau_i = \begin{cases} 1 & k=l \\ 0 & k \neq l \end{cases} \quad (5.16)$$

ელექტრონის მიზიდულობაზე ბირთვთან:

$$\int \frac{\chi_k(i)\chi_l(i)}{r_{ai}} d\tau_i = 0 \quad k \neq l \quad (5.17)$$

ელექტრონებს შორის განზიდვაზე და მიმოცვლით ინტეგრალებზე:

$$\int \frac{\chi_k(i)\chi_m(j)\chi_l(i)\chi_n(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j = 0 \quad \begin{matrix} k \neq l \\ m \neq n \end{matrix} \quad (5.18)$$

რეტანის განტოლებების სისტემაში

$$\sum_{\nu} c_{l\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_l S_{\mu\nu}) = 0 \quad (5.19)$$

შემაგალი სიდიდეებს ნულოვან დიფერენციალური გადაფარვის მიახლოებაში ექნება შემდეგი სახე:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}(\mu\mu/\mu\mu) + \sum_{\nu} P_{\nu\nu}(\mu\mu/\nu\nu) \quad (5.20)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu/\nu\nu), \quad \mu \neq \nu \quad (5.21)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{\Psi_{2j\lambda}} c_{j\lambda} \cdot c_{j\sigma}$$



ქართული მეცნიერებათა აკადემია

$P_{\lambda\sigma}$ სიდიდე წარმოადგენს ბმების რიგების ჯამს $\Psi_{2j\lambda}$ მნიშვნელობა ჩატარებული კვლევების შედეგების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ გამოთვლები, რომლებიც სრულდება (5.10, 5.11) ს. ს. ჯ. რუტაანის განტოლებების შესაბამისად, ხასიათდება სივრცული ინვარიანტობით, ე. ი. მოლეკულის ენერგია და სხვა თვისებები სივრცეში სისტემის განლაგებისაგან დამოუკიდებელია. აღვილი გასაკებია, რომ სივრცული ინვარიანტობით უნდა ხასიათდებოდეს ყველა მეთოდი, რომლითაც ხდება მოლეკულის აღწერა.

სათანადო თეორიული კვლევებით დადგენილია, რომ ნდგ მიახლოებისას იკარგება სივრცული ინვარიანტობა. ეს დაუშვებელია, რადგანაც ორ ატომს შორის ურთიერთქმედების ენერგია დამოკიდებულია მხოლოდ ატომშორის მანძილზე და არა მათ ურთიერთორიენტაციაზე, სივრცეში.

5.4.2. დიფერენციალური გადაფარვის სრული უარყოფის მიახლოება

ერთგვარ გამოსავალს აღრე აღნიშნული მდგომარეობიდან იძლევა ე. ი. დიფერენციალური გადაფარვის სრული უარყოფის მიახლოება (დგსუ). ამ მიდგომის თანახმად ნაფარაუდღევია, რომ p —ატომურ-ტალურ ფუნქციას აქვს სფერული სიმეტრია და შესაბამის p —ორბიტალს ექნება იგივე რადიალური ნაწილი, რაც s —ორბიტალს. ამ დაშვების საფუძველზე p^2 —და s^2 —ორბიტლების ურთიერთქმედების აღსაწერად მართობულია შემდეგი განტოლებები:

$$(p_x^2/s^2) = (p_y^2/s^2) = (p_z^2/s^2) = (s^2/s^2), \quad (5.23)$$

ე. ი. p —და s —ორბიტალებს შორის ურთიერთქმედება შეცვლილია s' —და s —ორბიტალებს შორის ურთიერთქმედებით.

ელექტრონებს შორის განზიდვა გამოიხველება ატომების შესაბამისი s —ფუნქციების საშუალებით:

$$(\mu\mu/\nu\nu) = \gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB} = (s_A^2/s_B^2) \quad (5.24)$$

ამის საფუძველზე (5.20; 5.21) განტოლებები შეიძლება ჩავწვიოთ შემდეგნაირად:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} \quad (5.25)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (5.26)$$

$$P_{BB} = \sum P_{\mu\mu} \quad (5.27)$$

აქ P_{BB} არის ელექტრონების სრული სიმკვრივე B ატომზე.

5. 4. 3. მოლეკულური ორბიტალების ე. ჰიუკელის მეთოდი

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდები, რომლებშიც სრულებით არ არის აღრიცხული განზიდვა ელექტრონებს შორის, გამართლებულია იმ შემთხვევაში, როდესაც ადგილი აქვს ელექტრონების ურთიერთქმედების კომპენსაციას ბირთვებს შორის. განზიდვით (იხ. გან. 5.09). ასე, მაგალითად, ცნობილია, რომ მოლეკულური ორბიტალების თეორიის უმარტივესი ვარიანტი—ე. ჰიუკელის მეთოდი საესებით მართებულია ალტერნანტური ნახშირწყალბადებისათვის. ეს ნახშირწყალბადები არაპოლარულია, მათი მოლეკულების ატომებს ახასიათებს ნულოვანი მუხტები.

უფრო ჭიმითურ ნაერთებში მთელი ელექტრონული სისტემა შეიძლება წარმოვადგინოთ. როგორც შედგენილი σ —და π —ელექტრონული ქვესისტემებიდან.

ზშირად იყენებენ ე. წ. σ , π —ელექტრონულ დაყოფას, სადაც მიღებულია, რომ მოლეკულაში შემაველი ატომების დაღებითი ბირთვები და σ —ელექტრონები ქმნიან ჩონჩხს, რომლის ველში მოძრაობს p —ელექტრონები ეს ელექტრონები აპირობებენ ორმაგ და სამმაგ ჭიმითურ ბმებს და ბევრ შემთხვევაში დელოკალიზებულ მდგომარეობაშია.

ე. ჰიუკელის მეთოდი სწორედ გამომდინარეობს მოლეკულაში არსებული ელექტრონული სისტემის σ —და π —დაყოფიდან და იყენებს ტალღური ფუნქციების მინიმალურ ბაზისს, რომელიც შედგენილია მხოლოდ p ელექტრონული სავალენტო ორბიტალების მიერ.

ამ მეთოდში p ელექტრონულ-ტალღური ფუნქციების ბაზისად შესა-
ბამისად დახასიათებულია სისტემის ჰამილტონიანი, რომელიც წარმო-
დგენილია ერთელექტრონიანი ჰამილტონიანების ჯამის სახედ:

$$H = \sum_{i=1}^n H_i \quad (5.28)$$

საგულისხმოა, რომ ე. ჰიუკელის მეთოდში არც ორბიტალები და
არც ჰამილტონიანის სახე არ არის დაკონკრეტებული. აქ შემავალი
კულონური და რეზონანსული ინტეგრალები განსაზღვრულია შემდეგი
განტოლებებით:

$$\int \chi_j(i) H(i) \chi_j(i) d\tau = \langle \chi_j | H(i) | \chi_j \rangle = \alpha_j \quad (5.29)$$

$$\int \chi_i(i) H(i) \chi_j(i) d\tau = \langle \chi_i | H(i) | \chi_j \rangle = \beta_{ij} (i \neq j) \quad (5.30)$$

თუ მოლეკულურ - ტალღური ფუნქცია წარმოდგენილია შემდეგი
სახით:

$$\Psi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j \quad (5.31)$$

მაშინ შრედინგერის განტოლება ჰიუკელის მეთოდის მიხედვით მიიღებს
შემდეგ სახეს:

$$\sum_j \langle \chi_i | H(i) \chi_j \rangle c_j = E \sum_j S_{ij} c_j \quad (5.32)$$

აქ

$$S_{ij} = \int \chi_i(i) \chi_j(i) d\tau = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad (5.33)$$

არის გადაფარვის ინტეგრალი, რომელიც მიღებულია δ_{ij} —კრონეკე-
რის დელტა სიმბოლოს ტოლად:

$$S_{ij} = \delta_{ij} = \begin{cases} = 0, & i \neq j \\ = 1, & i = j \end{cases} \quad (5.34)$$

ჰიუკელის მეთოდით ამოცანის გადასაწყვეტად საჭიროა შემდეგი
სახის დეტერმინანტის ამოხსნა:

$$| H_{ij} - E S_{ij} | = 0 \quad (5.35)$$

თუ ცნობილია α_i და β_{ij} პარამეტრების მნიშვნელობები, მაშინ შეიძლება გამოვთვალოთ მოლეკულის ენერჯის დონეები და კონფიგურაციები ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან, რომლებიც შედიან მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციაში.

მოლეკულის სრული ენერჯია წარმოადგენს ცალკეულ ატომურ ენერჯიების ჯამს:

$$E = \sum E_i \quad (5.36)$$

ყოველ E_i ენერჯეტიკულ დონეზე შეიძლება მოთავსდეს 2 ელექტრონი.

5.4.3.1. ე. პოუელის მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის გამოყენება

ლოკალიზებული წყვილების მეთოდთან შედარებით, მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის ერთ-ერთ დიდ უპირატესობას წარმოადგენს მისი გამოყენების ადვილი შესაძლებლობა კენტელექტრონიანი სისტემებისათვის (მოლეკულური იონები, რადიკალები). სწორედ ასეთი სისტემის პირველ რიგში განხილვით გვეცნობით ამ მეთოდის გამოყენებას.

წყალბადმოლეკულის იონი H_2^+

ამ სისტემის ტალღური ფუნქცია გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\psi = c_1 \chi_a + c_2 \chi_b \quad (5.37)$$

სადაც χ_a და χ_b არის წყალბადის A და B ატომების ტალღური ფუნქციები (ატომური ორბიტალები). მოლეკულის ენერჯია განისაზღვრება ცნობილი განტოლებით:

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (5.38)$$

სადაც H არის ჰამილტონის ერთელექტრონიანი ოპერატორი. დაკვიროთ სისტემის ენერჯის უფრო დეტალური გამოსახულება:

$$E = \frac{\int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) H (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) d\tau}{\int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b)^2 d\tau}$$

$$= \frac{c_1^2 f \chi_a H \chi_a d\tau + 2c_1 c_2 f \chi_a H \chi_b dt + c_2^2 f \chi_b H \chi_b d\tau}{c_1^2 f \chi_a^2 d\tau + 2c_1 c_2 f \chi_a \chi_b d\tau + c_2^2 f \chi_b^2 d\tau} \quad (5.39)$$

და შემოვიტანოთ შემდეგი აღნიშვნები:

$$H_{11} = f \chi_a H \chi_a d\tau; \quad H_{12} = H_{21} = f \chi_a H \chi_b d\tau = f \chi_b H \chi_a d\tau; \quad H_{22} = f \chi_b H \chi_b d\tau$$

$$S_{11} = f \chi_a^2 d\tau; \quad S_{12} = S_{21} = f \chi_a \chi_b d\tau; \quad S_{22} = f \chi_b^2 d\tau \quad (5.40)$$

(5.39) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (5.41)$$

ვიპოვოთ $E = E(c_1, c_2)$ ფუნქციის კერძო წარმოებულები და გავუტოლოთ ისინი ნულს.

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \text{და} \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (5.42)$$

5.42. პირობებიდან გამომდინარეობს ორი განტოლება:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (5.43)$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (5.44)$$

ამ განტოლების საფუძველზე შეიძლება შევადგინოთ შემდეგი დეტერმინანტი:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.45)$$

ამ დეტერმინანტის გამოთვლის შედეგად მივიღებთ სისტემის E ენერჯიის მნიშვნელობას. აღნიშნული დეტერმინანტის ამოხსნაზე გადასვლამდე, შევჩერდეთ მასში შემავალი ელემენტების მოკლე დახასიათებაზე.

H_{ii} , ანუ დეტერმინანტის დიაგონალური ელემენტები $f \chi_i H \chi_i d\tau$ გამოსახულების ტოლია. ეს სიდიდე წარმოადგენს ელექტრონის კულონურ ენერჯიას i ბირთვის ველში. ხშირად მას აღნიშნავენ α ასოთი და უტოლებენ იონიზაციის პირველ პოტენციალს. იგი წარმოადგენს უარყოფით სიდიდეს და დამოკიდებულია ატომის ბირთვის მუტზე და χ_i ატომურ-ტალღური ფუნქციის (ორბიტალის) ტიპზე.

H_{ij} ცნობილია რეზონანსული ინტეგრალის სახელწოდებით და აღინიშნება β_{ij} ასოთი.

β_{ij} გამოსახავს ელექტრონის ენერჯიას i და j ატომების ენერჯიების ველში. იგი აგრეთვე არის უარყოფითი სიდიდე და დამოკიდებულია ატომების ბირთვების მუხტებზე, ორბიტალების ტიპზე, ელექტრონული ღრუბლების გადაფარვის ხარისხზე და გეომეტრიულ ფაქტორებზე. β სიდიდის მნიშვნელობა ძალიან სწრაფად კლებულობს ატომებს შორის მანძილის გადიდებით და ამის გამოც შეიძლება კარგი მიახლოებით მივიღოთ ნულისაგან განსხვავებულად მხოლოდ უშუალოდ დაკავშირებული ატომებისათვის.

გადაფარვის (ანუ არაორთოგონალობის) ინტეგრალი $S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau$ ნორმირებული ფუნქციებისათვის ერთის ტოლია, როდესაც $i=j$. მიახლოებით გამოთვლებში $S_{ij} (i \neq j)$ მიღებულია ნულის ტოლად, ე. ი.

$$S_{ij} = \begin{cases} 1, & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ სინამდვილეში გადაფარვის ინტეგრალი არც ისე მცირე სიდიდეა. ასე, მაგალითად, $p\pi$ ქიმიური ბმისათვის ნახშირბადის ატომებს შორის ზღვრული 1,20—1,54 Å მანძილების შემთხვევაში გადაფარვის ინტეგრალი S_{ij} შესაბამისად 0,27 და 0,20-ის ტოლია. შემდეგში ჩვენ დავინახავთ, რომ დასაწყისში უფრო მოხერხებულია ამოცანის ამოხსნა იმ ვარაუდით, რომ $S_{ij} \approx 0$ და შემდეგ ამოხსნაში შესწორების შეტანა, რომელიც ითვალისწინებს S_{ij} ინტეგრალის ნულისაგან განსხვავებულ მნიშვნელობას.

დავუბრუნდეთ წყალბადმოლეკულის იონის ენერჯიის გამოთვლის ამოცანას. თუ გავითვალისწინებთ წინა მონაცემებს და დეტერმინანტის ელემენტების აღნიშვნებს, მივიღებთ შემდეგი სახის დეტერმინანტს:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.47)$$

დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ:

$$\begin{aligned} (\alpha - E)^2 &= \beta^2 \\ \alpha - E &= \pm \beta \end{aligned}$$

$$E_+ = \alpha + \beta; \quad E_- = \alpha - \beta \quad (5.48)$$

c_1 და c_2 კოეფიციენტების მნიშვნელობების გასარკვევად განსაზღვრეთ მათი შეფარდება (5.43) განტოლებიდან:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

ქართული
საბჭოთაო
საზოგადოებრივი
საბუნებისმეტყველო
საზოგადოება

აქედან გამომდინარეობს, რომ

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{\alpha - E} \quad (5.49)$$

მოკედბნოთ $\frac{c_1}{c_2}$ შეფარდების მნიშვნელობა E_+ და E_- ენერგიებისათვის.

$$E_+ = \alpha + \beta; \quad \frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{\alpha - (\alpha + \beta)} = 1; \quad c_1 = c_2 = c; \quad (5.50)$$

$$E_- = \alpha - \beta; \quad \frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{\alpha - (\alpha - \beta)} = -1; \quad c_1 = -c_2. \quad (5.51)$$

მაშასადამე, E_+ ენერგეტიკულ მდგომარეობას (ლონეს) შეესაბამება $\Psi_+ = c(\chi_a + \chi_b)$ ტალღური ფუნქცია, ხოლო E_- ენერგეტიკულ მდგომარეობას — $\Psi_- = c(\chi_a - \chi_b)$ ფუნქცია.

c ნორმირების მამრავლის მნიშვნელობის განსაზღვრა შეიძლება ტალღური ფუნქციების ნორმირებისა და ორთოგონალობის პირობებიდან. მართლაც,

$$\int \Psi_+^2 d\tau = 1; \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned} \int c^2(\chi_a + \chi_b)^2 d\tau &= c^2[\int \chi_a^2 d\tau + \int \chi_b^2 d\tau + 2\int \chi_a \chi_b d\tau = \\ &= c^2(1 + 1 + 0) = 2c^2 = 1; \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$c^2 = \frac{1}{2}; \quad c = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (5.54)$$

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდში ანსხვავებენ ბმისა და ანტიბმის (გამთიშავი) ორბიტალებს.

ბმის ორბიტალი წარმოადგენს ისეთ ორბიტალს, რომლისაგან ყველა ელექტრონის მოშორება განაპირობებს ქიმიური ბმის შესუსტებას ან მის გაქრობას. ზემოხსენებულთან ერთად ხაზი უნდა გაესვას იმას, რომ ანტიბმის (გამთიშავი) ორბიტალები უფრო მეტად ახლენენ სის-

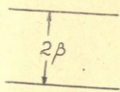
ტემის დესტაბილიზაციას, ვიდრე ბმის ორბიტალები მის სტაბილიზაციას



წყალბადმოლეკულის იონის ბმის ორბიტალისათვის ბელია $E_+ = \alpha + \beta$ ენერგეტიკული დონე და $\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_a + \chi_b)$ ტალღური ფუნქცია და ანტიბმის ორბიტალისათვის კი $E_- = \alpha - \beta$ და $\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_a - \chi_b)$ ტალღური ფუნქცია.

სტაბილიზაცია

ამ მოლეკულის ერთადერთი ელექტრონი იმყოფება ბმის ორბიტალზე. მოლეკულის აგზნების დროს ელექტრონი უნდა გადავიდეს E_- დონეზე. ნახაზზე მოცემულია ასეთი დონეები: ანტიბმის ენერგეტიკული დონე E_- და ბმის ენერგეტიკული დონე E_+ , სხვაობა ამ დონეებს შორის უდრის 2β -ს.



$$E_+ - E_- = \alpha + \beta - (\alpha - \beta) = 2\beta \quad (5.55)$$

განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც ვათვალისწინებთ არაორთოგონალობის ინტეგრალის ნულისაგან განსხვავებული მნიშვნელობა. ამ დროს $H\psi$ სისტემის დეტერმინანტს აქვს შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.56)$$

აქედან ენერჯიის მნიშვნელობა უდრის:

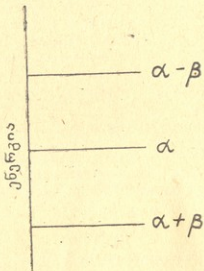
$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (5.57)$$

ზემომოყვანილი განტოლებიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ძირითადი და აგზნებული დონეები ასიმეტრიულადაა განლაგებული α ენერგეტიკული დონის მიმართ.

წყალბადის მოლეკულა

წყალბადის მოლეკულის ენერჯიის გამოთვლის ამოცანა არსებითად უკვე ამოხსნილია წყალბადმოლეკულის იონის პრობლემის განხილვის დროს.

თუ გავითვალისწინებთ, რომ E_+ ენერგეტიკული დონე მხოლოდ ერთი ელექტრონით არის დაკავებული და ყოველ დონეზე შეიძლება მოვათავსოთ ორი ელექტრონი; წყალბადის მოლეკულის ენერგეტიკული მალურად $2(\alpha + \beta)$ სიდიდის ტოლი იქნება. მაგრამ, როდესაც ორი მისაღები ის გარემოება, რომ კულონური და რეზონანსული ინტეგრალები წყალბადის მოლეკულისა და წყალბადმოლეკულის იონისათვის ერთნაირი არ არის. ბირთვებს შორის წონასწორული მანძილი H_2^+ მოლეკულურ იონში არის 0,106 ნმ, ხოლო წყალბადის მოლეკულაში—0,074 ნმ-ის ტოლი.



ნახ. 5.03. H_2 სისტემისათვის ენერგეტიკული დონეების განლაგება ბმისა და ანტიბმის მდგომარეობებისათვის, აბორთოგონალობის ინტეგრალი მიღებულია ნულის ტოლად.

π -ბმა ეთილენში

ეთილენის მოლეკულაში ძირითადი ჩონჩხი შექმნილია σ -ბმების მიერ.

ვარდა ამისა, ნახშირბადის ატომებს შორის ორი p_z -ელექტრონის მიერ შექმნილია π -ბმა. თუ ეთილენში მხოლოდ π -ბმის აღწერას განვიხილავთ, მაშინ საკმე გვექნება ორელექტრონიან ამოცანასთან

ეთილენისათვის Ψ_{π} მოლეკულურ-ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

$$\Psi_{\pi} = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$$

ქართული

სადაც χ_1 და χ_2 ნახშირბადის ატომების p_z -ტალღური ფუნქციებია. ვარიაციული პრინციპის საფუძველზე (გადაფარვის ინტეგრალის უტულებელყოფის პირობებში) ეთილენის მოლეკულისათვის მივიღებთ შემდეგ ლეტერმინანტს:

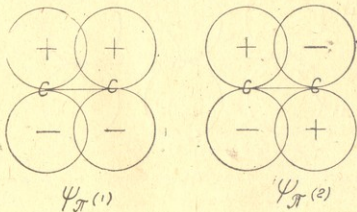
$$\begin{vmatrix} \alpha - \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

ლეტერმინანტის ამოხსნით გვექნება შემდეგი ენერგეტიკული დონეები:

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

რადგანაც $\alpha < 0$ და $\beta < 0$, E_1 ენერგეტიკული დონე E_2 -თან შედარებით იქნება უფრო დაბალი და მასზე განლაგდება ორივე p_z -ელექტრონი. ამ ბმის დონის გარდა, ეთილენისათვის დამახასიათებელია აგრეთვე ანტიბმის (გამთიშავი) დონე, რომელიც გამოყენებულია მოლე-



ნახ. 5.04. ეთილენის მოლეკულისათვის დამახასიათებელი ბმის $\Psi_{\pi}(1)$ და ანტიბმის $\Psi_{\pi}(2)$ მდგომარეობების შესაბამისი ტალღური ფუნქციები.

კულის ავზნების პირობებში. ამ დონეების შესაბამისი $\Psi_{\pi}(1)$ და $\Psi_{\pi}(2)$ ტალღურ ფუნქციებს აქვს ასეთი სახე:

$$\Psi_{\pi}(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

$$\Psi_{\pi}(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$



ქართული
ბიბლიოთეკა

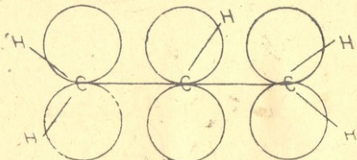
სამცენტრიანი ამოცანა. ალილი (C_3H_3)

ალილური სისტემისათვის შესაბამის დეტერმინანტს აქვს შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5.58)$$

აქ

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$



ნახ. 5.05. ალილის რადიკალის გამარტივებული მოდელი.

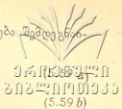
თუ ამოვხსნით (5.58) დეტერმინანტს, მივიღებთ x -ის მიმართ მესამე ხარისხის განტოლებას;

$$x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0$$

ამ განტოლების შესაბამისი ფესვებია

$$x_1 = 0 \text{ და } x_{2,3} = \pm\sqrt{2}$$

ალილური სისტემის ენერგეტიკული დონეები გამოისახება შემდეგნაირად:



$$x_2 = -\sqrt{2} ; \quad \varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

$$x_1 = 0 ; \quad \varepsilon_2 = \alpha$$

$$x_3 = \sqrt{2} ; \quad \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2} \beta \quad (5.59 c)$$

თუ პირველ (უმდაბლეს) ენერგეტიკულ დონეზე განვალაგებთ ორ ელექტრონს, მაშინ მივიღებთ ალილის კათიონს. შემდეგი ელექტრონის დამატებით მიიღება ალილის რადიკალი და, თუ ε_1 და ε_2 ენერგეტიკულ დონეებზე იქნება ოთხი ელექტრონი, მაშინ საქმე გვექნება ალილის ანიონთან. შესაბამისი სისტემების π -ელექტრონული ენერგეტიკული ტოლია:

ალილის კათიონი

$$E\pi = 2\alpha + 2\sqrt{2} \beta \quad (5.60 a)$$

ალილის რადიკალი

$$E'_\pi = 3\alpha + 2\sqrt{2} \beta \quad (5.60 b)$$

ალილის ანიონი

$$E''_\pi = 4\alpha + 2\sqrt{2} \beta \quad (5.60 c)$$

აღნიშნული სისტემების მოლეკულურ ორბიტალებში ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან მდგომი კოეფიციენტების მნიშვნელობები შეიძლება მივიღოთ ჩვეულებრივი წესით.

ტ რ ი მ ე თ ი ლ ე ნ მ ე თ ა ნ ი

ამ ჰიპოთეტურ მოლეკულაში ნახშირბადის ცენტრალური ატომი დაკავშირებულია ნახშირბადის სამ ატომთან— σ - და π -ბმებით, რაც გამოისახულია 160-ე გვერდზე მოთავსებულ სქემაზე.

აქ π ბმა აღნიშნულია წყვეტილი ხაზით, რადგანაც ცენტრალური ნახშირბადის ატომის ერთი p_z -ელექტრონი ურთიერთქმედებს პერიფერიული ნახშირბადების სამ p_z -ელექტრონთან. σ -ელექტრონებით განპირობებული ქიმიური ბმები ქმნიან მოლეკულის ჩონჩხს და $C(CH_2)_3$ მოლეკულის განხილვისას ჩვენ შეიძლება გავითვალისწინოთ მხოლოდ

ოთხი p_z -ელექტრონის ურთიერთქმედება. ტრიმეთილენმეთანისათვის π -ელექტრონული ენერჯის განმსაზღვრელ დეტერმინანტი გამოისახება შემდეგნაირად:

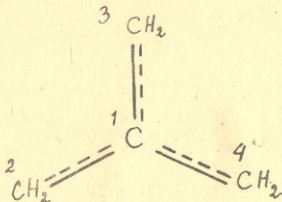
უნივერსალი
ბიზლინთეკა

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5.61)$$

ამ დეტერმინანტის ამოხსნა ჩვეულებრივი მეთოდით იძლევა შემდეგ განტოლებას:

$$x^4 - 3x^2 = 0,$$

$$x^2(x^2 - 3) = 0.$$



უნიშნული განტოლების ფესვები ტოლია:

$$x_{1,2} = \pm \sqrt{3} \quad \text{და} \quad x_{3,4} = 0. \quad (5.62)$$

აქედან გამომდინარე, ენერგეტიკული დონეებისათვის მივიღებთ:

$$\epsilon_1 = \alpha + \sqrt{3} \beta, \quad (5.63 a)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha,$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \sqrt{3} \beta,$$

(5.63 a)

(5.63 b)

ქართული

საბჭოთაო

სადაც ε_1 და ε_3 გადაგვარებული დონეებია.

ტრიმეთილენმეთანში ოთხი ელექტრონი მოთავსდება ε_1 და $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ დონეებზე, რაც იმას მოწმობს, რომ ამ ნივთიერებას უნდა ჰქონდეს ბირადიკალის თვისებები. მართლაც, ჰუნდის წესის თანახმად, ε_2 და ε_3 ენერგეტიკულ დონეებზე მყოფ ელექტრონებს ექნება პარალელური სპინები.

ბუტადიენი

ზემოთ ჩვენ უკვე შევჩერდით 1,3-ბუტადიენის ზოგიერთ თვისებაზე და ლოკალიზებული წყვილების მეთოდით π -ელექტრონული ენერჯის გამოთვლაზე.

ჰუკელის მარტივი მეთოდის ფარგლებში არ არის გათვალისწინებული 1,3 ბუტადიენის გეომეტრია, ე. ი. ტრანს- და ცისფორმების თვისებათა განსხვავება. საერთოდ ცნობილია, რომ მეთილენის ჩვუფების ტრანსგანლაგება ცის-განლაგებასთან შედარებით ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია.

თუ განვიხილავთ ბუტადიენის ისეთივე გამარტივებულ მოდელს, რომელიც გამოყენებულია წინა გამოთვლაში, მაშინ მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის საფუძველზე შეიძლება მივიღოთ ქვემოთ მოყვანილი შედეგები.

ბუტადიენის მოლეკულის π -ელექტრონების ტალღური ფუნქციები და სისტემის დეტერმინანტი გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\psi_1 = c_1(1)\chi_1 + c_2(1)\chi_2 + c_3(1)\chi_3 + c_4(1)\chi_4 \quad (5.64 a)$$

$$\psi_2 = c_1(2)\chi_1 + c_2(2)\chi_2 + c_3(2)\chi_3 + c_4(2)\chi_4 \quad (5.64 b)$$

$$\psi_3 = c_1(3)\chi_1 + c_2(3)\chi_2 + c_3(3)\chi_3 + c_4(3)\chi_4 \quad (5.64 c)$$

$$\psi_4 = c_1(4)\chi_1 + c_2(4)\chi_2 + c_3(4)\chi_3 + c_4(4)\chi_4 \quad (5.64 d)$$

$$\begin{vmatrix}
 H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\
 H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & H_{24} \\
 H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & H_{34} \\
 H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E
 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.65)$$

აქ მიღებულია, რომ გადაფარვის ინტეგრალები $S_{11}=1$ და $S_{ij}=0$. ყველა H_{1i} კულონური ინტეგრალი შეიძლება გავუტოლოთ α სიდიდეს, ყველა H_{ij} რეზონანსული ინტეგრალი მეზობელი ატომებისათვის შეიძლება გავუტოლოთ β სიდიდეს, ხოლო არამეზობელი ატომებისათვის რეზონანსული ინტეგრალები მათი სიმცირის გამო შეიძლება მივიჩნიოთ ნულის ტოლად, ე. ი.

$$H_{11} = H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha,$$

$$H_{1j} = H_{12} = H_{23} = H_{34} = H_{21} = H_{32} = H_{43} = \beta,$$

$$H_{ij} = H_{13} = H_{14} = H_{21} = H_{31} = H_{41} = H_{42} = 0.$$

მაშინ (5.65) დეტერმინანტი შეიძლება უფრო მოხერხებული ფორმით ჩავეწეროთ:

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 0 & 0 \\
 1 & x & 1 & 0 \\
 0 & 1 & x & 1 \\
 0 & 0 & 1 & x
 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.66)$$

(5.66) გამოსახულება მიიღება (5.65) დეტერმინანტისაგან, მისი ყველა ელემენტის β სიდიდებზე გაყოფით.

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

x სიდიდის მისაღებად გავშალოთ დეტერმინანტი პირველი სტრიქონის ელემენტების მინორების მიხედვით. თუ დეტერმინანტის i -ური სტრიქონის ელემენტებს და მათ მინორებს აღვნიშნავთ შესაბამისად q_i და A_i ასობით, მაშინ დეტერმინანტი გამოისახება სათანადო ნიშნით აღებულ პირველი სტრიქონის ელემენტების მათ მინორებზე ნამრავლთა ჯამის სახით:

$$\Delta = \sum_{i=1}^4 (-1)^{i+1} q_i A_i = (-1)^2 \cdot x \cdot A_1 + (-1)^3 \cdot 1 \cdot A_2 +$$

$$+ (-1)^4 \cdot 0 \cdot A_3 + (-1)^5 \cdot 0 \cdot A_4$$

A_1 მინორის მისაღებად (5.66) დეტერმინანტში უნდა ამოვშალოთ პირველ სტრიქონში და პირველ სვეტში მყოფი ელემენტები:

$$A_1 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad (5.68)$$

დანარჩენი მინორები მიიღება ანალოგიური გზით. აქედან გამომდინარე (5.66) დეტერმინანტი შეიძლება წარმოვადგინოთ ასეთი სახით:

$$x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^3 \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} +$$

$$+ (-1)^4 \cdot 0 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} + (-1)^5 \cdot 0 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

ახლა შეიძლება მესამე რიგის დეტერმინანტები დავიყვანოთ მეორე რიგის დეტერმინანტებზე და მივიღოთ შემდეგი გამოსახულებები:

$$x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \cdot \left[x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} \right] +$$

$$+ 0 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = x \cdot [x(x^2 - 1) - x] =$$

$$= x^4 - x^2 - x^2 = x^4 - 2x^2$$

$$-1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = -1 \cdot \left[1 \cdot \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} + 0 \cdot \begin{vmatrix} 0 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \right] = -(x^2 - 1)$$

მიღებული სიდიდეების შეჯამებით გამოვსახავთ (5.66) დეტერმინანტს

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (5.69)$$

(5.69) განტოლების ამოხსნით მივიღებთ, რომ

$$x_{1,2} = \pm 1,618 \text{ და } x_{3,4} = \pm 0,618 \quad (5.70)$$

— თუ გავიხსენებთ, რომ $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, მაშინ მივიღებთ შემდეგ ოთხ π -ელექტრონულ ღონეს:

$$E_1 = \alpha + 1,618 \beta, \quad (5.71 a)$$

$$E_2 = \alpha + 0,618 \beta, \quad (5.71 b)$$

$$E_3 = \alpha - 0,618 \beta, \quad (5.71 c)$$

$$E_4 = \alpha - 1,618 \beta. \quad (5.71 d)$$

მოლეკულის ძირითად მდგომარეობაში დაკავებული იქნება უმდაბლესი E_1 და E_2 ენერგეტიკული ღონეები, ე. ი. ბუტადიენის მოლეკულის π -ელექტრონული ენერგია ტოლი იქნება:

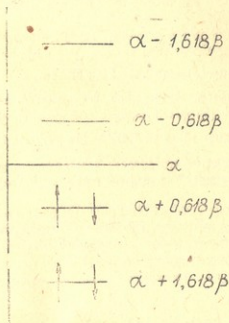
$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1,618 \beta) + 2(\alpha + 0,618 \beta) = 4\alpha + 4,472 \beta \quad (5.72)$$

E_1 და E_2 ცნობილია ბმის ორბიტალების, ხოლო E_3 და E_4 ანტიბმის ორბიტალების შესაბამისი ენერგეტიკული ღონეების სახელწოდებით.

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის გამოყენებით ადვილად შეიძლება გამოვთვალოთ ბუტადიენის მოლეკულაში π -ელექტრონების დელოკალიზაციის ენერგია. ამისათვის უნდა დავუშვათ, რომ ბუტადიენის მოლეკულაში π -ელექტრონები ლოკალიზებულია, ე. ი. განვიხილოთ 1,3-ბუტადიენი, როგორც ორი არაურთიერთმოქმედი π -ბმის

მკონე მოლეკულა და ასეთი სისტემისათვის გამოფთვალთ π -ელექტრონული ენერჯის სიდიდე. ასეთი მოლეკულური სტრუქტურისათვის H_{22} და H_{32} მატრიცული ელემენტები იქნება ნულის ტოლი და შესაბამის დეტერმინანტს ექნება შემდეგი სახე:

უნივერსალი
ბიზლიწთეკა



ნახ. 5.06. ბუტადინის მოლეკულაში ენერგეტიკული დონეების დასახლების სქემა.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5.73)$$

(5.73) დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ, რომ

$$x_{1,2} = \pm 1 \quad \text{და} \quad x_{3,4} = \pm 1 \quad (5.74)$$

შესაბამისი π -ელექტრონული ენერგეტიკული დონეებისათვის მივიღებთ შემდეგ სიდიდეებს:

$$E_1 = \alpha + \beta; \quad E_2 = \alpha - \beta; \quad E_3 = \alpha + \beta; \quad E_4 = \alpha - \beta \quad (5.75)$$

ზემომოყვანილი ენერგეტიკული დონეები ხასიათდება ორჯერადი გადაგვარებით.

მიღებული მონაცემების თანახმად, „ლოკალიზებული“ მოლეკულური სისტემის π -ელექტრონული ენერგია ტოლი იქნება:

$$E_{\pi(\text{ლოკ.})} = 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha - \beta) = 4\alpha + 4\beta \quad (5.76)$$

აქედან გამომდინარე, ბუტადიენის მოლეკულაში π -ელექტრონების დელოკალიზაციის ენერგია β სიდიდის ერთეულებში ტოლია:

$$E_{\pi} - E_{\pi(\text{ლოკ.})} = 4\alpha + 4,472\beta - (4\alpha + 4\beta) = 0,472\beta \quad (5.77)$$

ატომურ-ტალღური ფუნქციების შესაბამისი კოეფიციენტების გამოთვლა მოლეკულურ ორბიტალებისათვის

მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციებში შემავალი c_1, c_2, c_3 და სხვა კოეფიციენტების გამოთვლა ეყრდნობა ამ ფუნქციათა ნორმირების პირობას და ენერგიის დონეთა სიდიდეების ცოდნას. გამოვთვალოთ აღნიშნული კოეფიციენტები ბუტადიენის ψ_1 ტალღური ფუნქციისათვის. ამისათვის, გავითვალისწინოთ ამ ფუნქციის ნორმირების პირობა

$$\int \psi_1^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad (5.78)$$

ამასთან, მხედველობაში მივიღოთ ის განტოლებები, რომელთა საფუძველზე აკვებულა ბუტადიენის მოლეკულის შესაბამისი დეტერმინანტი:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta = 0$$

$$c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta = 0$$

$$c_3\beta + c_4(\alpha - E) = 0$$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ ψ_1 მოლეკულური ორბიტალის შესაბამისი ენერგეტიკული დონე $E_1 = \alpha + 1,618\beta$, მაშინ მივიღებთ:

ამასთან,

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0,$$

$$c_1(\alpha - \alpha - 1,618\beta) = -c_2\beta$$

$$c_2 = 1,618c_1$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta = 0,$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - \alpha - 1,618\beta) + c_3\beta = 0,$$

$$c_1 + c_3 = 1,618c_2 \quad (5.80)$$

$$c_2\beta + c_3(\alpha - \alpha - 1,618\beta) + c_4\beta = 0,$$

$$c_2 + c_4 = 1,618c_3 \quad (5.81)$$

$$c_3 = 1,618c_4 \quad (5.82)$$

ახლა შეიძლება დავამტკიცოთ, რომ $c_1 = c_4$ და $c_2 = c_3$. მართლაც, თუ ვანვიხილავთ (5.79; 5.82) განტოლებების შეფარლებას

$$\frac{c_2}{c_3} = \frac{1,618c_1}{1,618c_4}$$

შევიღებთ, $\frac{c_2}{c_3} = \frac{c_1}{c_4}$, აქედან $c_1 \cdot c_3 = c_2 \cdot c_4$.

ვანვიხილოთ ასეთი შეფარლება:

$$\frac{c_1 + c_3}{c_2 + c_4} = \frac{1,618}{1,618} \cdot \frac{c_2}{c_3}$$

ამ შეფარლებიდან გამომდინარეობს, რომ

$$c_1 \cdot c_3 + c_3^2 = c_2^2 + c_2 \cdot c_4$$

შავრამ, რადგანაც

$$c_1 \cdot c_3 = c_2 \cdot c_4,$$

$$c_3^2 = c_2^2 \text{ და } c_2 = \pm c_3.$$

შიღებული შედეგიდან აგრეთვე გამომდინარეობს, რომ

$$c_1 = \pm c_4.$$

ნორშირების პირობიდან ჩანს, რომ

$$2[c_1^2 + (1,618c_1)^2] = 1,$$

აქედან

$$c_1 = 0,3717, \quad (5.83)$$

c_2, c_3 და c_4 კოეფიციენტების ნიშნებს და მნიშვნელობებს განსაზღვრავს ადრე აღნიშნული განტოლებები. დასასრულს, მივიღებთ, რომ:

$$c_1 = c_4 = 0,3717,$$

$$c_2 = c_3 = 0,6015.$$

კოეფიციენტების გამოთვლილი მნიშვნელობების გამოყენებით მოლეკულური ტალღური ფუნქცია მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\psi_1 = 0,3717X_1 + 0,6015X_2 + 0,6015X_3 + 0,3717X_4 \quad (5.84)$$

ψ_2, ψ_3 და ψ_4 მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციებში შემავალი კოეფიციენტების მნიშვნელობები შეიძლება მივიღოთ ანალოგიური გამოთვლების ჩატარების შედეგად. მოვიყვანოთ აქ აღნიშნული ტალღური ფუნქციების გამოსახულებები საბოლოო სახით, რომლებიც შემდეგში დავუპირდება:

$$\psi_2 = 0,6015X_1 + 0,3717X_2 - 0,3717X_3 - 0,6015X_4 \quad (5.85)$$

$$\psi_3 = 0,6015X_1 - 0,3717X_2 - 0,3717X_3 + 0,6015X_4 \quad (5.86)$$

$$\psi_4 = 0,3717X_1 - 0,6015X_2 + 0,6015X_3 - 0,3717X_4 \quad (5.87)$$

მოლეკულურ ორბიტალებში ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან მდგომარეობის კოეფიციენტების მნიშვნელობები შეიძლება გამოვთვალოთ უფრო მარტივი გზით. როგორც ირკვევა, კოეფიციენტების შეფარდება უდრის სათანადო მინორების შეფარდებას:

$$\frac{c_n}{c_1} = (-1)^{n+1} \cdot \left(\frac{A_n}{A_1} \right), \quad (5.88)$$

სადაც c_1 არის პირველი და c_n n -ური კოეფიციენტი მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციაში. A_1 არის მოლეკულის შესაბამისი დეტერმინანტის პირველი სტრიქონის პირველი ელემენტის მინორი და A_n -ური ელემენტის მინორი. ასე, მაგალითად, ბუტადენის შემთხვევაში შესაბამისი დეტერმინანტების A_1 და A_2 მინორები შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = A_1 \quad \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = A_2$$

დეტერმინანტი

A_1 მინორი

A_2 მინორი

თუ გამოვიყენებთ ზემოაღნიშნულ მეთოდს, $\frac{c_2}{c_1}$ შეფარდებისათვის მივიღებთ:

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}} = \frac{1-x^2}{x^3-2x}$$

ასეთივე მიდგომით მივიღებთ $\frac{c_3}{c_1}$ და $\frac{c_4}{c_1}$ შეფარდებების გამოსახულებებს.

თუ ჩავსვამთ x -ის მნიშვნელობას, მივიღებთ შესაბამისი შეფარდებების რიცხობრივ მნიშვნელობებს.

მოლექულურ-ტალღური ფუნქციების კოეფიციენტების გამოსათვლელად მიზანშეწონილია (5.01) ტიპის ცხრილის შედგენა. მასში მოცემული სიდიდეები შეესაბამება $x = -1,618$ მნიშვნელობას.

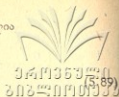
ტალღური ფუნქციების კოეფიციენტები

ცხრილი 5.01

n	$\frac{c_n}{c_1}$	$\left(\frac{c_n}{c_1}\right)^2$	$c_n = \frac{\frac{c_n}{c_1}}{\sqrt{\sum \left(\frac{c_n}{c_1}\right)^2}}$
1	1,0000	1,0000	0,3717
2	1,6180	2,6180	0,6015
3	1,6180	2,6180	0,6015
4	1,0000	1,0000	0,3717

ცხრილში c_n -ური კოეფიციენტი წარმოდგენილია

$$\frac{c_n}{c_1} \sqrt{\sum \left(\frac{c_n}{c_1}\right)^2}$$



სიდიდის სახით. ასეთი წარმოდგენა იმით არის გამართლებული, რომ დაცულია მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციის ნორმირების პირობა. მართლაც, ნორმირების პირობის თანახმად, ბუტადიენის შემთხვევაში გვაქვს:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

გავყოთ ეს გამოსახულება c_1^2 -ზე:

$$\left(\frac{c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_4}{c_1}\right)^2 = \left(\frac{1}{c_1}\right)^2$$

და ამ განტოლების ორივე მხარე გავამრავლოთ c_n^2 -ზე:

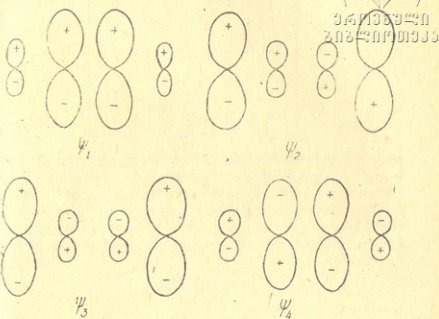
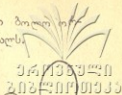
$$c_n^2 \left[\left(\frac{c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_4}{c_1}\right)^2 \right] = \left(\frac{c_n}{c_1}\right)^2$$

აქედან c_n -ის მნიშვნელობა ტოლია:

$$c_n = \frac{\frac{c_n}{c_1}}{\sqrt{\sum \left(\frac{c_n}{c_1}\right)^2}}$$

ჩვენ აღნიშნეთ, რომ ბუტადიენის ოთხი p -ელექტრონი მოთავსებულია ორი ბმის ორბიტალების ψ_1 და ψ_2 შესაბამის ენერგეტიკულ დონეებზე. დანარჩენი ორბიტალების ψ_3 და ψ_4 შესატყვისი ენერგეტიკული დონეები ელექტრონებისაგან თავისუფალია. საინტერესოა, რომ პირველი ორბიტალი ψ_1 მთლიანად დელოკალიზებულია და შესაბამისი ელექტრონული ღრუბელი ეკუთვნის ოთხივე ნახშირბადის ატომს. მეორე ტალღური ფუნქცია ψ_2 ხასიათდება საკვანძო სიბრტყით, რომელიც მეორე და მესამე ატომს შორის მდებარეობს. ხშირად, ამ ორბიტალს უწოდებენ უმაღლეს დაკავებულ ორბიტალს. შემდეგი ორ-

ბიტილი ψ_3 არის უმდაბლესი თავისუფალი ორბიტალი ბოლო ორბიტალსა და ბიტილი ψ_4 წარმოადგენს უმაღლეს დაუკავებელ ორბიტალს.



ნახ. 5.07. ბუტადინის მოლეკულისათვის დამახასიათებელი ტალღური ფუნქციების შესაბამისი ელექტრონული ორბიტლების სქემატური გამოსახულებები. გასათვალისწინებელია, რომ ψ_2 და ψ_3 ორბიტალები განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მოლეკულის რეაქციისუნარიანობის შეფასების მიზნით.

პოლიენების მოლეკულები

პოლიენები მიეკუთვნება არაგანშტოებული აცებულების მჭონე ნახშირწყალბადებს, რომელთა ზოგადი ფორმულაა C_nH_{n+2} . ასეთი ნაერთების მოლეკულებში უნდა იყოს არანაკლები სამი ორმაგი ბმისა.

π ელექტრონული ენერჯისა და ტალღური ფუნქციების კონფიგურაციების გამოსათვლელად შეიძლება დაეწეროს სისტემის დეტერმინანტის შემდეგი ზოგადი გამოსახულება:



$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x &
 \end{vmatrix} = 0 \tag{5.90}$$

დეტერმინანტის ამოხსნა უნდა ვაწარმოოთ ჩვეულებრივი გზით. თუ n კენტი რიცხვია, მაშინ პოლიენის მოლეკულა წარმოგვიღებდა თავისუფალი რადიკალის სახით. ზემოაღნიშნული აგებულების პოლიენების მოლეკულების π -ელექტრონული ენერჯიისა და ტალღური ფუნქციების კოეფიციენტებისათვის არსებობს ზოგადი ფორმულები, რომლებიც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ამ სიდიდეების გამოსათვლელად:

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right), \tag{5.91}$$

$$c_{ir} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{r i \pi}{n+1}\right), \tag{5.92}$$

სადაც n არის ნახშირბადის ატომების რიცხვი პოლიენურ სისტემაში, i —მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციის ნომერი, ხოლო c_{ir} არის ψ_i ტალღურ ფუნქციაში r ატომური ორბიტალის შესაბამისი კოეფიციენტი.

ბენზოლის მოლეკულა

ბენზოლის მოლეკულა, როგორც ამას სტრუქტურული ანალიზი გვიჩვენებს, არის ბრტყელი და მაღალი სიმეტრიის მქონე სისტემა. რომელშიც მეზობელ ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილები $1,39\text{\AA}$ -ის ტოლია. ამ მოლეკულაში ნახშირბადი იმყოფება ტრიგონალური ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში და ქმნის ორ σ -ბმას მეზობელ ნახშირბადის ატომებთან და ერთ σ -ბმას წყალბადის ატომთან.

ყოველ ნახშირბადის ატომს დარჩენილი აქვს ერთი p_z -ელექტრონი. ამ მონაცემებზე დაყრდნობით შეიძლება ვთქვათ, რომ ბენზოლის მოლეკულაში ნახშირბადის ატომებს შორის π -ქიმიური ბმები იქმნება მქვესი ელექტრონების ურთიერთქმედების ხარჯზე.

ქიმიური ფორმულა

ბენზოლის ექვსი π -მოლეკულური ორბიტალის შესაბამისი ელექტრონული ფუნქციები შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:

$$\psi_1 = a_1\chi_1 + b_1\chi_2 + c_1\chi_3 + d_1\chi_4 + e_1\chi_5 + f_1\chi_6 \quad (5.93 a)$$

$$\psi_2 = a_2\chi_1 + b_2\chi_2 + c_2\chi_3 + d_2\chi_4 + e_2\chi_5 + f_2\chi_6 \quad (5.93 b)$$

$$\psi_3 = a_3\chi_1 + b_3\chi_2 + c_3\chi_3 + d_3\chi_4 + e_3\chi_5 + f_3\chi_6 \quad (5.93 c)$$

$$\psi_4 = a_4\chi_1 + b_4\chi_2 + c_4\chi_3 + d_4\chi_4 + e_4\chi_5 + f_4\chi_6 \quad (5.93 d)$$

$$\psi_5 = a_5\chi_1 + b_5\chi_2 + c_5\chi_3 + d_5\chi_4 + e_5\chi_5 + f_5\chi_6 \quad (5.93 e)$$

$$\psi_6 = a_6\chi_1 + b_6\chi_2 + c_6\chi_3 + d_6\chi_4 + e_6\chi_5 + f_6\chi_6 \quad (5.93 f)$$

სადაც $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5$ და χ_6 ნახშირბადის ატომური p_z -ტალღური ფუნქციებია.

რადგანაც ბენზოლის მოლეკულაში ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილები ერთნაირია, დეტერმინანტის დიაგონალური ელემენტების შესაბამისი კულონური ინტეგრალები უნდა მივიღოთ ერთმანეთის ტოლად:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \chi_1 H \chi_1 d\tau = \int \chi_2 H \chi_2 d\tau = \int \chi_3 H \chi_3 d\tau = \\ &= \int \chi_4 H \chi_4 d\tau = \int \chi_5 H \chi_5 d\tau = \int \chi_6 H \chi_6 d\tau \end{aligned}$$

აღვნიშნოთ H_{11} სიდიდე α ასოთი. ამავე მიზეზით, ერთმანეთის ტოლად უნდა მივიჩნიოთ მეზობელი ნახშირბადის ატომების შესაბამისი რეზონანსული ინტეგრალები:

$$\begin{aligned} H_{12} = H_{21} &= \int \chi_1 H \chi_2 d\tau = \int \chi_2 H \chi_3 d\tau = \int \chi_3 H \chi_4 d\tau = \\ &= \int \chi_4 H \chi_5 d\tau = \int \chi_5 H \chi_6 d\tau \end{aligned}$$

ეს სიდიდეები აღვნიშნოთ β ასოთი.

თუ ბენზოლის მოლეკულის შესაბამის დეტერმინანტში $\frac{\alpha-E}{\beta}$ სიდიდეს აღნიშნავთ x ასოთი, მივიღებთ შემდეგ გამოსახულებას:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5.94)$$

დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ მეექვსე ხარისხის განტოლებას:

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad (5.95)$$

თუ აღნიშნავთ $x^2 = y$ მივიღებთ:

$$y^3 - 6y^2 + 9y - 4 = 0 \quad (5.96)$$

(5.96) განტოლების მარცხენა მხარე შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი წევრების ნამრავლის სახით:

$$(y-1)^2(y-4) = 0 \quad (5.97)$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ (5.97) განტოლების ფესვები ტოლია:

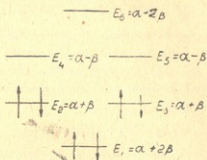
$$x_{1,2} = \pm 1; \quad x_{3,4} = \pm 1; \quad x_{5,6} = \pm 2$$

თუ გავითვალისწინებთ $x = \frac{\alpha-E}{\beta}$ აღნიშვნას, მივიღებთ შემდეგ ელემენტარულ ენერგეტიკულ დონეებს:

$$E_1 = \alpha + 2\beta; \quad E_2 = \alpha + \beta; \quad E_3 = \alpha + \beta;$$

$$E_4 = \alpha - \beta; \quad E_5 = \alpha - \beta; \quad E_6 = \alpha - 2\beta,$$

რადგანაც α და β უარყოფითი სიდიდეებია, E_1 არის ყველაზე დაბალი, ხოლო E_6 — ყველაზე მაღალი ენერგეტიკული დონე.



ნახ. 5.08. ბენზოლის მოლეკულის დაკავებული
და დაუკავებული ენერგეტიკული ღონეები.

თუ ჩვეულებრივი წესით განვსაზღვრავთ მოლეკულური ორბიტალების კოეფიციენტებს, მივიღებთ ტალღური ფუნქციების შემდეგ გამოსახულებებს (იხ. ცხრილი 5.02).

ცხრილი 5.02

ბენზოლის მოლეკულის π -ელემენტრონული ენერგეტიკული
ღონეები და შესაბამისი ტალღური ფუნქციები

ენერგია	ტალღური ფუნქცია
$E_1 = \alpha + 2\beta$	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6)$
$E_2 = \alpha + \beta$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6)$
$E_3 = \alpha + \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$
$E_4 = \alpha - \beta$	$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$
$E_5 = \alpha - \beta$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6)$
$E_6 = \alpha - 2\beta$	$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6)$

ნახ. 5.08-ზე მოცემულია π -ელემენტრონების განაწილება მოლეკულის ენერგეტიკულ ღონეებზე.

ბენზოლის მოლეკულის π -ელექტრონების
დელოკალიზაციის ენერგია



ბენზოლის მოლეკულის ძირითად მდგომარეობაში π -ელექტრონი დაიკავებს E_1 , შემდეგი ორი ელექტრონი E_2 და E_3 ელექტრონი E_3 ენერგეტიკულ ღონეს. აქედან გამომდინარე, ძირითად მდგომარეობაში ბენზოლის მოლეკულის სრული π -ელექტრონული ენერგია ტოლია:

$$E_{\pi} = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 6\alpha + 8\beta \quad (5.98)$$

ბენზოლის ჰიპოტეტურ მოლეკულაში, რომელშიც იქნება 3 განცალკევებული ორმაგი ჰიმიური ბმა (ბენზოლის მოლეკულის კეკულეს სტრუქტურა) π -ელექტრონული ენერგია ტოლი უნდა იყოს ეთილენის π -ელექტრონული ენერგიის გასაშვებული სიდიდის, ე. ი.

$$E_{\pi(\text{ლოკ})} = 3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta \quad (5.99)$$

ადვილი გასაგებია, რომ π -ელექტრონების დელოკალიზაციის ენერგია მიღებული სიდიდეების სხვაობის ტოლია:

$$E_{\text{del}} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{ლოკ})} = 6\alpha + 8\beta - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta \quad (5.100)$$

ელექტრონების დელოკალიზაციის ენერგია შეიძლება გამოვთვალოთ თერმოქიმიური მონაცემების საფუძველზე.

ციკლოპექსენის ჰიდრირების დროს, ადვილი აქვს ერთი ორმაგი ბმის ვაჭერებას და გამოიყოფა 119,7 კჯოული. მოლი⁻¹ ენერგია. თუ დავუშვებთ, რომ ბენზოლის მოლეკულაში არა აქვს ადგილი ელექტრონების დელოკალიზაციას და არსებობს სამი განცალკევებული ორმაგი ბმა, მაშინ მათი ჰიდრირების შედეგად ციკლოპექსენის ჰიდრირების ენერგეტიკულად უნდა გამოიყოს სამჯერ უფრო მეტი ენერგია, ე. ი. 359,1 კჯოული. მოლი⁻¹ (85,8 კკალმოლი⁻¹). თერმოქიმიური გაზომვების საფუძველზე ბენზოლის ჰიდროგენიზაციის ენერგია უდრის 208,4 კჯოული. მოლი⁻¹ (49,8 კკალმოლი⁻¹). აქედან გამომდინარე, π -ელექტრონული დელოკალიზაციის ენერგია ბენზოლში ტოლია:

$$(208,4 - 359,1) \text{ კჯოული. მოლი}^{-1} = -150,7 \text{ კჯოული-მოლი}^{-1},$$

მიღებული ენერგიის სიდიდე არის ბენზოლის მოლეკულის დამატებითი სიმტკიცის საზომი, რაც განპირობებულია π -ელექტრონების

დელოკალიზაციით. დელოკალიზაციის ენერჯის თეორიული სიდიდე უდრის 2 β -ს. აქედან ჩანს, რომ ბენზოლში რეზონანსული ენერჯია-
ლო $\beta = -75,3$ კჯ/მოლი. მოლი⁻¹.

ქარკვენი

მოლეკულის სიმეტრიის ნიშნებზე

გამოყენება გამოთვლების

გამარტივებისათვის

მოლეკულის სიმეტრიის თვისებები გამოისახება მოლეკულის ტალღურ ფუნქციაში ასე მაგალითად, ეთილენის π -ელექტრონების აღსაწერად გამოყენებული მოლეკულურ-ტალღური ფუნქცია გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

რადგანაც π -ელექტრონები იმყოფება ერთნაირი გარემოცვის მქონე ნახშირბადის ორი ატომის ველში, ბუნებრივია, მაშინ c_1 და c_2 კოეფიციენტები ერთმანეთის ტოლია. აგრეთვე, ბუტადინის მოლეკულის ტალღურ ფუნქციაში მოსალოდნელია, ერთი მხრივ, c_1 და c_4 , ხოლო, მეორე მხრივ, c_2 და c_3 კოეფიციენტების ტოლობა:

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4$$

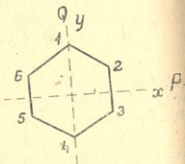
მოლეკულის სიმეტრიიდან გამომდინარე ზოგიერთი კოეფიციენტის თანხედენა მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციებში საშუალებას იძლევა არსებითად გავამარტივოთ მოლეკულების π ელექტრონული ენერჯისა და ტალღურ ფუნქციებში კოეფიციენტების რიცხობრივი მნიშვნელობების გამოთვლები.

ამისათვის მიემართოთ ბენზოლის მოლეკულის მაგალითს. როგორც ცნობილია, ბენზოლის მოლეკულა მალაქსიმეტრიულია. მაგრამ ამ შემთხვევაში ჩვენ შეიძლება დავეყვაროთ მხოლოდ იმით, რომ მხედველობაში მივიღოთ ბენზოლის სიმეტრიის ორი სიბრტყე. დავუშვათ, რომ ერთი მათგანი გადის x ღერძზე (P სიბრტყე), ხოლო მეორე— y ღერძზე (Q სიბრტყე) და ორივე სიბრტყე მოლეკულის სიბრტყის მართობულია. მოლეკულის სიბრტყეებში უნდა გამოვარჩიოთ ის სიბრტყე, რომელშიც იმყოფება ნახშირბადის და წყალბადის ყველა ატომი.

ნახაზიდან ჩანს, რომ P სიბრტყის მიმართ ნახშირბადის 1 და 4, 2 და 3, 5 და 6 ატომი წარმოადგენს სარკისებურ ანარეკლს. ასეთივე

თვისებებით Q სიბრტყის მიმართ ხასიათდება 3 და 5 და 2 და 6 ატომი.

როგორც ვიცით, ტალღური ფუნქციები შეიძლება დავახასიათოთ სიმეტრიულობის ან ანტისიმეტრიულობის მიხედვით, რაც მოუძღვრება დამოუკიდებელია ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან მდგომი კოეფიციენტების ნიშნებზე. გამოვიყენოთ სიმეტრიული და ანტისიმეტრიული ოპერაციები ბენზოლის π -მოლეკულურ - ტალღურ ფუნქციაში შემავალი კოეფიციენტებისათვის.



$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4 + c_5\chi_5 + c_6\chi_6$$

S_x (სიმეტრიული ოპერაცია P სიბრტყის მიმართ)

$$c_1 = c_4; \quad c_2 = c_3; \quad c_5 = c_6$$

A_x (ანტისიმეტრიული ოპერაცია P სიბრტყის მიმართ)

$$c_1 = -c_4; \quad c_2 = -c_3; \quad c_5 = -c_6$$

S_y (სიმეტრიული ოპერაცია Q სიბრტყის მიმართ)

$$c_1 = c_4; \quad c_2 = c_6; \quad c_3 = c_5; \quad c_5 = c_4$$

A_y (ანტისიმეტრიული ოპერაცია Q სიბრტყის მიმართ)

$$c_1 = -c_4 = 0; \quad c_2 = -c_6; \quad c_3 = -c_5 = 0$$

რადგანაც, ბენზოლის მოლეკულის სიმეტრიის თვისებები P და Q სიბრტყის მიმართ ერთმანეთისაგან დამოუკიდებელია და ეს სიმეტრიის პირობები უნდა იქნეს დაცული ერთდროულად, სიმეტრიის ორივე ოპერაციის ჩატარების შედეგად, კოეფიციენტებისათვის მივიღებთ შემდეგ თანაფარდობებს:

$$S_x S_y : c_1 = c_4, \quad c_2 = c_3 = c_5 = c_6$$

ე. ი. კოეფიციენტების ამ სისტემაში დამოუკიდებელია c_1 და c_2 კოეფიციენტები.

$$S_x A_y : c_1 = c_4 = 0; \quad c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6$$

დამოუკიდებელია მხოლოდ c_2 კოეფიციენტი.

$A_x S_y : c_1 = -c_4; c_2 = -c_3 = -c_5 = -c_6$ დამოუკიდებელია c_1 და c_2 კოეფიციენტები,

$A_x A_y : c_1 = c_4 = 0; c_2 = -c_3 = c_5 = -c_6$ დამოუკიდებელია c_1 და c_2 კოეფიციენტები.

ახლა განვიხილოთ განტოლებები, რომლებიც მიიღება ბენზოლის მოლეკულისათვის ვარიაციული მეთოდის გამოყენებით.

$$\begin{aligned}
 c_1 x + c_2 & & + c_6 & = 0 \\
 c_1 + c_2 x + c_3 & & & = 0 \\
 c_2 + c_3 x + c_4 & & & = 0 \\
 c_3 + c_4 x + c_5 & & & = 0 \\
 c_4 + c_5 x + c_6 & & & = 0 \\
 c_1 & & + c_5 + c_6 x & = 0
 \end{aligned} \tag{5.101}$$

(5.101) განტოლებების საფუძველზე შედგენილია ბენზოლის მოლეკულის—ელექტრონული ენერჯის გამოთვლისათვის საჭირო დეტერმინანტი (იხ. 5.94). (5.101) განტოლებათა სისტემა შეიძლება დავიყვანოთ $S_x S_y$ გარდაქმნის შესაბამის შემდეგ ორ დამოუკიდებელ განტოლებაზე:

$$c_1 x + 2c_2 = 0 \tag{5.102}$$

$$c_1 + c_2(x+1) = 0 \tag{5.103}$$

ამ ორი განტოლების გამოყენებით ვღებულობთ შემდეგ დეტერმინანტს:

$$\begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \tag{5.104}$$

აღნიშნული დეტერმინანტიდან გამომდინარეობს განტოლება $x^2 + x - 2 = 0$, რომლის ფესვებია: $x_1 = -2; x_2 = 1$. ამასთან, შეიძლება შევადგინოთ განტოლებები, რომლებიც შეესაბამება $S_x A_y, A_x S_y$ და $A_x A_y$ სიმეტრიის ოპერაციებს.

$S_x A_y$ გარდაქმნისათვის მივიღებთ, რომ

$$x + 1 = 0, \text{ აქედან } x_3 = -1.$$

$A_x S_y$ ოპერაციას შეესაბამება შემდეგი დეტერმინანტი და განტოლება:

$$\begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - x - 2 = 0$$

განტოლება
ხარისხის

$$x_4 = 2 \text{ და } x_5 = -1,$$

$A_x A_y$ ოპერაციისათვის მიიღება განტოლება $x-1=0$, ე. ი. $x_6 = 1$.

თუ შევაცამებთ მიღებულ მონაცემებს, დავინახავთ, რომ ფესვებისათვის მიღებულია შემდეგი მნიშვნელობები:

$$x = 2, 1, 1, -1, -1, -2.$$

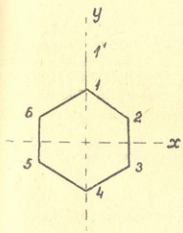
ჩვენი შედეგები განტოლებების ფესვების შესახებ თანხედება უფრო რთული გზით მიღებული ფესვების მნიშვნელობებს. თანაფარდობები, რომლებიც კოეფიციენტებს შორის არსებობს სიმეტრიის სათანადო ოპერაციებისათვის, შეიძლება გამოვიყენოთ მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციების გამოსახულების მისაღებად.

ბენზოლის რადიკალი ($C_6H_5CH_2$)

ბენზოლის რადიკალი ისევე, როგორც ბენზოლი, წარმოადგენს ბრტყელი აგებულების მქონე სისტემას. CH_2 ჯგუფის ნახშირბადის ატომს ახასიათებს ტრიგონალური sp^2 -ჰიბრიდიზაცია. ეს იმას ნიშნავს, რომ სამი ჰიბრიდული ელექტრონული ღრუბელი ქმნის σ -ბმებს ბენზოლის ბირთვთან და წყალბადის ორ ატომთან. CH_2 ჯგუფის ნახშირბადის ატომის მეოთხე ელექტრონი იმყოფება $2P_z$ -ორბიტალზე და ურთიერთქმედებს ბენზოლის ბირთვის ექვს P_z ელექტრონთან. ბენზოლის რადიკალში გვაქვს შვიდი ელექტრონი, რომლებიც იმყოფება 7 ნახშირბადის ატომის ველში. მაშასადამე, ბენზოლის რადიკალის დასახასიათებლად უნდა შევადგინოთ და ამოვხსნათ მეშვიდე რიგის დეტერმინანტი.

შეიძლება ამოცანის არსებითი გამარტივება მოლეკულის სიმეტრიის თვისებების მხედველობაში მიღებით. ბენზოლის რადიკალისათვის დამახასიათებელია სიმეტრიულობა y ღერძის მიმართ.

მართლაც, თუ გამოვიყენებთ სიმეტრიის ოპერაციებისათვის შემოღებულ აღნიშვნებს, მაშინ მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციებში შემავალი კოეფიციენტებისათვის შეიძლება დავწეროთ: $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5, \chi_6$



$$S_y : c_1^1; c_1; c_2 = c_6; c_3 = c_5; c_4^1; c_4$$

($c_1^1, c_1, c_2, c_3, c_4$ დამოუკიდებელი კოეფიციენტებია)

$$A_y : c_1^1 = c_1 = c_4 = -c_1^1 = -c_1 = -c_4 = 0; c_2 = -c_6; c_3 = -c_5$$

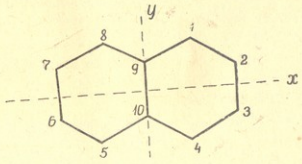
(c_2, c_3 დამოუკიდებელი კოეფიციენტებია).

ამ მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ჩვენთვის უკვე ცნობილი მიდგომით მივიღოთ მესხეთე და მეორე რიგის დეტერმინანტები, რომლებიც განსაზღვრავენ შესაბამის

ვის განტოლებებს, მათ ფესვებს, სისტემის π -ელექტრონულ ენერჯიას და მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციების გამოსახულებებს.

ნაფტალინის მოლეკულა ($C_{10}H_8$)

ნაფტალინის მოლეკულა წარმოადგენს ათი p_z -ელექტრონის მქონე სიმეტრიულ სისტემას. ამ მოლეკულის შესაბამისი მეათე რიგის



დეტერმინანტის ჩვეულებრივი გზით ამოხსნა ბევრ დროს მო-
ითხოვს. ამოცანის არსებითი გამარტივება შეიძლება მოლეკულის სუ-
მეტრიის თვისებების გათვალისწინებით ან ჯგუფთა თეორიის გამოყე-
ნებით.

ქარქვეშაში

განვიხილოთ. პირველი გზა. ამისათვის, ავაგოთ მარტივებული მოდელი. როგორც ცნობილია, ნაფტალინის მოლეკულა
ბრტყელ სისტემას წარმოადგენს. თუ x და y ღერძებზე მოლეკულის
სიბრტყის მართობულად გავავლებთ სიბრტყეებს, მაშინ მათ მიმართ
სიმეტრიული და ანტისიმეტრიული ოპერაციების გამოყენებით π -მო-
ლეკულურ-ტალღურ ფუნქციაში

$$\psi = \sum_{i=1}^{10} c_i \chi_i = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3 + c_4 \chi_4 + c_5 \chi_5 + c_6 \chi_6 + c_7 \chi_7 +$$

$$+ c_8 \chi_8 + c_9 \chi_9 + c_{10} \chi_{10} \quad (5.105)$$

შემავალი კოეფიციენტებისათვის შეიძლება მივიღოთ შემდეგი თან-
ფარდობები:

$$S_x \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_4; \quad c_5 = c_8 \\ c_2 = c_3; \quad c_6 = c_7 \\ c_9 = c_{10}. \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{დამოუკიდებელი კოეფიციენტები} \\ c_1, c_2, c_5, c_6, c_9 \end{array}$$

$$S_y \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_3; \quad c_4 = c_5; \\ c_2 = c_7; \quad c_3 = c_6; \\ c_9; \quad c_{10} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{დამოუკიდებელი კოეფიციენტები} \\ c_1, c_2, c_3, c_4, c_9, c_{10} \end{array}$$

$$A_x \left\{ \begin{array}{l} c_1 = -c_4; \quad c_2 = -c_3; \\ c_5 = -c_8; \quad c_6 = -c_7; \\ c_9 = -c_{10}. \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{დამოუკიდებელი კოეფიციენტები} \\ c_1, c_2, c_5, c_6, c_9 \end{array}$$

$$A_y \left\{ \begin{array}{l} c_1 = -c_3; \quad c_2 = -c_7; \\ c_3 = -c_6; \quad c_4 = -c_5; \\ c_9 = -c_9; \quad c_{10} = -c_{10}. \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{დამოუკიდებელი კოეფიციენტები} \\ c_1, c_2, c_3, c_4 \end{array}$$

$$S_x S_y \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_4 = c_5 = c_8; \\ c_2 = c_3 = c_6 = c_7; \\ c_9 = c_{10}. \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{დამოუკიდებელი კოეფიციენტები} \\ c_1, c_2, c_9 \end{array}$$

$$S_x A_y \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_4 = -c_5 = -c_6; \\ c_2 = c_3 = -c_8 = -c_7; \\ c_9 = c_{10} = 0. \end{array} \right.$$

დამოუკიდებელი კოეფიციენტები
 c_1, c_2

$$A_x S_y \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_3 = -c_4 = -c_5; \\ c_2 = c_7 = -c_8 = -c_6; \\ c_9 = -c_{10}. \end{array} \right.$$

დამოუკიდებელი კოეფიციენტები
 c_1, c_2, c_9

$$A_x A_y \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_5 = -c_4 = -c_6; \\ c_2 = c_8 = -c_3 = -c_7; \\ c_9 = c_{10} = 0 \end{array} \right.$$

დამოუკიდებელი კოეფიციენტები
 c_1, c_2

მიღებული შედეგების საფუძველზე და ვარიაციული პრინციპის გამოყენებით შეიძლება შევადგინოთ ორი შესაძებ რიგის და ორი მეორე რიგის დეტერმინანტი.

განვიხილოთ დეტალურად ერთ-ერთი დეტერმინანტის მიღების გზა. ამისათვის გამოვიყენოთ, მაგალითად, $S_x S_y$ ოპერაციების ჩატარების დროს კოეფიციენტებისათვის მიღებული თანათარღობები. მაშინ ნაფტალონის ზოლკელისათვის ვარიაციული პრინციპის საფუძველზე მიღებულ განტოლებათა სისტემა

$$\begin{array}{rcl} c_1 x + c_2 & & + c_9 = 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 & & = 0 \\ c_2 + c_3 x + c_4 & & = 0 \\ c_3 + c_4 x & & + c_{10} = 0 \\ c_5 x + c_6 & & + c_{10} = 0 \\ c_5 + c_6 x + c_7 & & = 0 \\ c_6 + c_7 x + c_8 & & = 0 \\ c_7 + c_8 x + c_9 & & = 0 \\ c_1 + & & c_9 + c_9 x + c_{10} = 0 \\ c_4 + c_5 & & + c_9 + c_{10} x = 0 \end{array}$$

ვარდაიქმნება შემდეგნაირად:

$$c_1x + c_2 + c_0 = 0,$$

$$c_1 + c_2(x+1) = 0,$$

$$c_1 + c_2(x+1) = 0,$$

$$c_1x + c_2 + c_0 = 0,$$

$$c_1x + c_2 + c_0 = 0,$$

$$c_1 + c_2(x+1) = 0,$$

$$c_1 + c_2(x+1) = 0,$$

$$c_1x + c_2 + c_0 = 0,$$

$$2c_1 + c_0(x+1) = 0,$$

$$2c_1 + c_0(x+1) = 0.$$

როგორც ჩანს, აღნიშნული ათი განტოლებიდან დამოუკიდებელია მხოლოდ შემდეგი სამი განტოლება:

$$c_1x + c_2 + c_0 = 0,$$

$$c_1 + c_2(x+1) = 0,$$

$$2c_1 + c_0(x+1) = 0.$$

ამ განტოლებების საფუძველზე მივიღებთ შესაბამის დეტერმინანტს:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x+1 & 0 \\ 2 & 0 & x+1 \end{vmatrix} =$$

$$x \begin{vmatrix} x+1 & 0 \\ 0 & x+1 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 2 & x+1 \end{vmatrix} +$$

$$+ \frac{1}{2} \begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = x(x+1)^2 - (x+1) - 2(x+1) = 0$$

$$(x+1)(x^2+x-3) = 0$$

აქედან:

$$x_1 = -1; x_2 = 1,3028 \text{ და } x_3 = -2,3028.$$

ანალოგიური გზით შეიძლება მივიღოთ დანარჩენი დეტერმინანტები და სათანადო ფესვები.

ქვემოთ მოცემულია სიმეტრიის ოპერაციების შესაბამისი დეტერმინანტისა და განტოლებების გამოსახულებანი:

ბიზლინოსეკა

$$S_x A_y: \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = x^2 + x - 1 = 0$$

$$x_4 = -1,6180; \quad x_5 = 1,6180$$

$$A_x S_y: \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x-1 & 0 \\ 2 & 0 & x-1 \end{vmatrix} = (x-1)(x^2 - x - 3) = 0$$

$$x_6 = 1; \quad x_7 = 2,3028; \quad x_8 = 1,3028.$$

$$A_x A_y: \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - x - 1 = 0$$

$$x_9 = 1,6180; \quad x_{10} = 0,6180.$$

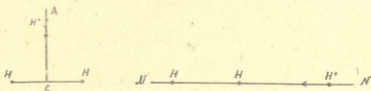
წყალბადის მოლეკულის ურთიერთქმედება პროტონთან

ჩვენ აღვნიშნეთ, რომ ჰიმური ბმა ხასიათდება ნაჯერობით. სწორედ, ამის გამო, არსებობს მოლეკულა H_2 და არ წარმოიქმნება მოლეკულა H_3 .

საინტერესოა, როგორი იქნება წყალბადის მოლეკულისა და წყალბადის იონის ურთიერთქმედება. ირკვევა, რომ ამ რეაქციის დროს გამოიყოფა 81 კკალმოლი⁻¹.

განვიხილოთ პიუკელის მეთოდით H_2^+ სისტემა, რომელიც შედგება სამი პროტონისაგან და ორი ელექტრონისაგან. ჩვენ შეიძლება ვაზოგვევალთ H_2^+ კომპლექსის სხვადასხვა გეომეტრიული კონფიგურაციების ენერგიები. მაგრამ საკითხის გარკვევის გაადვილებისათვის შეიძლება შევჩერდეთ მხოლოდ ორი კომპლექსის გარჩევაზე. ერთ შემთხვევაში წარმოვიდგინოთ, რომ H_2 მოლეკულას უახლოვდება პროტონი მოლეკულის ღერძის მართობული CA ხაზის გასწვრივ, რომელიც გადის მოლეკულის ცენტრზე. მეორე კომპლექსის დროს,

პროტონი მოძრაობს MN წრფეზე, რომელიც ეწოთება ტოლგეგლის ღერძს. შევჩერდეთ პირველ კომპლექსზე, როდესაც მისი მოუვანილობა ტოლგვერდა სამკუთხედს შეესაბამება. მეორე კომპლექსს სახით ავიღოთ წრფივი მოდელი, რეზონანსული ინტერაქციის წყალობად.



ატომებს შორის მივიჩნით β -ს ტოლად. კულონური ინტეგრალი აღნიშნოთ α -თი და ორივე კომპლექსისათვის წარმოვადგინოთ ერთმანეთის ტოლად. მიღებული დაშვებების გათვალისწინებით, პირველი და მეორე კომპლექსის შესაბამისი დეტერმინანტები გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_1 & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E_1 & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.105a)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_2 & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E_2 & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.105)$$

თუ ამოვხსნით ზემოთ მოცემულ დეტერმინანტებს ენერჯის უმდაბლესი ღონეებისათვის, მივიღებთ შემდეგ მნიშვნელობებს: სამკუთხედი კომპლექსისათვის

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

წრფივი კომპლექსისათვის

$$E_2 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

E_1 -ის და E_2 -ის შედარებით მივიღებთ, რომ სამკუთხედი კომპლექსი უპასუხებს უფრო დაბალ ენერჯიას, ვიდრე ხაზოვანი კომპლექსი და H_2^+ სისტემისათვის ასეთი გეომეტრია უფრო მოსალოდნელია.

H_2^+ სისტემაში H_2 მოლეკულის ელექტრონული სიმკვრივე ნაწილობრივ არის გადასული უმდაბლეს, მთლიანად დაკავებული ორბიტალში.

ტალიდან, H^+ თავისუფალ ორბიტალზე. ფაქტობრივად, H_2 კომპლექსი წარმოადგენს დადებითად დამუხტული ონისა და ქიმიურად ნაჯერ მოლეკულის ურთიერთქმედების უმარტივეს მოდელს.

ქარქვენული
ბიბლიოთეკა

მოლეკულური დიაგრამის პარამეტრები

მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციაში, ატომურ-ტალღური ფუნქციების კოეფიციენტების სიდიდეების ცოდნის საფუძველზე, შესაძლებელია გარკვეული პარამეტრებით მოლეკულის თვისებების დახასიათება. ხშირად, ამ პარამეტრების ერთობლიობას ეწოდება მოლეკულური დიაგრამა. ამ დიაგრამის საფუძველზე შეიძლება ვიმსჯელოთ მოლეკულის პოლარობაზე, რეაქციის უნარიანობაზე და სხვა თვისებებზე.

მოლეკულური დიაგრამის ძირითად პარამეტრებს წარმოადგენს ელექტრონული სიმკვრივე ატომებზე (ან მუხტები ატომებზე), ქიმიური ბმების რიგები და ატომების თავისუფალი ვალენტობის ინდექსები.

1. ელექტრონული სიმკვრივე ატომზე

განვიხილოთ n —ატომიანი მოლეკულა; სადაც ყოველი ატომი ქიმიური ბმის წარმოსაქმნელად შემოიტანს ერთ ელექტრონს. ზოგად შემთხვევაში n ელექტრონების სიმკვრივე შეიძლება არათანაბრად განაწილდეს ატომებს შორის. აღებული სისტემისათვის ჩვენ უნდა ავიღოთ შემდეგი ტიპის n მოლეკულური ტალღური ფუნქცია:

$$\Psi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2 + c_{13}\chi_3 + \dots + c_{1n}\chi_n \quad (5.106)$$

Ψ_1 არის მოლეკულურ-ტალღური ფუნქცია, რომელიც აგვიწერს პირველი ელექტრონის ურთიერთქმედებას n ატომებთან. ასეთივე წესით უნდა შევადგინოთ დანარჩენი $n-1$ მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციები. ელექტრონული სიმკვრივე განისაზღვრება შემდეგი ინტეგრალით:

$$\int \Psi^2 d\tau = \sum_i n_i \psi_i^2 d\tau \quad (5.107)$$

აქ n_i არის ელექტრონების რიცხვი i -ურ მოლეკულურ ორბიტალზე. თუ ყველა ატომური ორბიტალები ორთოგონალურია, მაშინ (5.107) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\sum_i n_i c_{1i}^2 + \sum_i n_i c_{2i}^2 + \dots = n \quad (5.108)$$

(5.108) გამოსახულებაში ყოველი წევრი წარმოადგენს შესაბამისი ატომის (ვთქვათ რომელიღაც μ ატომის) წილს, რომელიც მას შეეძლოს მოლეკულის საერთო ელექტრონულ სიმკვრივეში. აქედან შეიძლება ჩ. კოულსონის თანახმად, განისაზღვროს μ ატომზე ელექტრონული სიმკვრივის სიდიდე:

$$q_{\mu} = \sum_1 n_i c_{\mu i}^2 \quad (5.109)$$

შეჯამება უნდა შესრულდეს ყველა დაკავებული მოლეკულური ორბიტალისათვის. ამ შემთხვევისათვის მუხტი ატომზე განისაზღვრება შემდეგი სხვაობით:

$$z_{\mu} = 1 - q_{\mu} \quad (5.110)$$

თუ μ ატომი მოლეკულაში ქიმიური ბმის შესაქმნელად გადასცემს η_{μ} ელექტრონს, მაშინ მუხტი განისაზღვრება (5.111) განტოლებით:

$$z_{\mu} = \eta_{\mu} - q_{\mu} \quad (5.111)$$

2. ქიმიური ბმის რიგი.

ლ. პოლინგმა დაასაბუთა, რომ ქიმიური ბმის სიმტკიცე ელექტრონული ღრუბლების გადაფარვის ინტეგრალის სიმბატურია. ჩ. კოულსონის თანახმად, ბმის სიმტკიცის შესაფასებლად შეიძლება მივიჩნიოთ ე. წ. ბმის რიგის სიდიდე, რომელიც ტოლია

$$P_{ij}(\pi) = \sum_{\text{ვალენსი}} n_i c_{ij} \quad (5.112)$$

სადაც n_i i -და j ატომებს შორის ქიმიურ ბმაზე მოთავსებული ელექტრონების რიცხვია და c_i და c_j მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციაში კოეფიციენტები შესაბამის i -და j ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან. შეჯამება (5.112) განტოლებაში უნდა განხორციელდეს ყველა დაკავებულ მოლეკულურ ორბიტალზე.

სრული ბმის რიგი, რომელიც σ -და π -ელექტრონებით არის შეპირობებული, მათი ბმის რიგების ჯამის ტოლია:

$$P = P_{\sigma} + P_{\pi} \quad (5.113)$$

როგორც წესი, σ -ბმის რიგი მიჩნეულია ერთის ტოლად.

3. თავისუფალი ვალენტობის ინდექსი.

თუ რომელიმე მოლეკულისათვის შევჯამებთ ატომებს შორის ყველა შესაძლო ბმის რიგებს, მაშინ დავინახავთ, რომ ისინი ყველა ატომისათვის შეიძლება არ იყოს ერთნაირი და მაქსიმალური.

თავისუფალი ვალენტობის ინდექსის მაჩვენებელში უნდა გავთვინოთ სიდიდე, რომელიც წარმოადგენს შემდეგ სხვაობას:

$$F = N_{max} - N$$

აქ N არის ბმის რიგების ჯამი:

$$N = \sum P_{ij} \quad (5.115)$$

ნახშირბადის ატომის შემთხვევაში N_{max} უდრის 4,732 და ლებულობს ასეთ რიცხობრივ მნიშვნელობას ტრიმეთილმეთანის $[(CH_3)_3C]$ ჰიპოტეტური მოლეკულისათვის. ამ მოლეკულაში ნახშირბადის ცენტრალური ატომი დაკავშირებულია სამ CH_3 ჯგუფებთან σ -ბმებით და ერთი p_z -ელექტრონი მონაწილეობს $3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{3}$ სიმტკიცის მქონე ქიმიურ ბმაში. ცენტრალური ნახშირბადის ატომისათვის N_{max} უდრის σ - და π -ბმების რიგების ჯამს:

$$3 \cdot 1 + 3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} = 3 + 1,732 = 4,732.$$

საკითხის გაცნობის შემდეგ, გამოვთვალოთ მოლეკულური დიაგრამის ელემენტები ბუტადიენის მოლეკულისათვის. კოფიციენტები ψ_1 და ψ_2 შევსებულ-ტალღურ ფუნქციებთან მოცემულია 168-ე კვერდზე. მუხტები ბუტადიენის C_1 და C_4 ატომებზე ერთნაირი უნდა იყოს და შეიძლება გამოვთვალოთ (5.110) განტოლებით.

$$\begin{aligned} z_1 = z_4 = \\ = 1,0000 - [2 \cdot 0,3717^2 + 2 \cdot 0,6015^2] = 0. \end{aligned}$$

აგრეთვე ერთმანეთის ტოლია z_2 და z_3 მუხტები:

$$z_2 = z_3 = 1,0000 - [2 \cdot 0,6015^2 + 2 \cdot 0,3717^2] = 0$$

ე. ი. ბუტადიენის მოლეკულაში ნახშირბადის ატომები არ არის და-მუხტული. ქიმიური ბმის რიგები იმავე მოლეკულისათვის გამოითვლება (5.112) ფორმულით.

გამოვთვალოთ $P_{12}(\pi)$ ბმის რიგი პირველ და მეორე ნახშირბადის ატომებს შორის. ადვილად გასაგებია, რომ ეს სიდიდე უდრის P_{34} ბმის რიგს მესამე და მეოთხე ნახშირბადის ატომებს შორის:

$$P_{12}(\pi) = P_{34}(\pi) = (nc_1c_2)\phi_1 + (nc_1c_2)\phi_2 = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,8942 \quad (5.116)$$

$P_{23}(\pi)$ ბმის რიგი მეორე და მესამე ნახშირბადის ატომების უფროს უფროს:

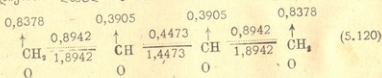
$$P_{23}(\pi) = (nc_2c_3)\phi_1 + (nc_2c_3)\phi_2 = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,6015 - 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,3717 = 0,4473 \quad (5.117)$$

ახლა გამოვთვალოთ თავისუფალი ვალენტობის ინდექსები ბუტადიენის მოლეკულის ნახშირბადატომებისათვის (5.114) განტოლების გამოყენებით:

$$F_1 = F_4 = 4,732 - [P_{C-H} + P_{C-H} + P_{12}(\sigma) + P_{12}(\pi)] = 4,732 - (1 + 1 + 1 + 0,8942) = 0,8378 \quad (5.118)$$

$$F_2 = F_3 = 4,732 - [P_{C-H} + P_{12}(\sigma) + P_{23}(\sigma) + P_{23}(\pi) + P_{12}(\pi)] = 4,732 - (1 + 1 + 1 + 0,4473 + 0,8942) = 0,3905 \quad (5.119)$$

ჩვენ მივიღეთ მოლეკულური დიაგრამის სამივე პარამეტრი და ბუტადიენის მოლეკულა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ:



ისრებით მოცემულია თავისუფალი ვალენტობის ინდექსები.

მიღებული შედეგებიდან, რომელიც გამოსახულია მოლეკულური დიაგრამით, გამომდინარეობს, რომ ბუტადიენის მოლეკულა არაპოლარულია, რადიკალების მიერთების მიმართ ყველაზე აქტიურია c_1 და c_4 ატომები (მაქსიმალური თავისუფალი ვალენტობის ინდექსი), ქიმიური ბმები C_1-C_2 და C_3-C_4 ორმაგ ბმასთან შედარებით შესუსტებულია (ატომთშორისი წონასწორული მანძილიც გადიდებულია) და ბმა c_2-c_3 გაძლიერებულია მარტივ ბმაზე (ჯამური ბმის რიგი $P_{(2)} + P_{(3)} = 1,4473$). ამასთან, C_1 და C_4 ატომებს ახასიათებს ორჯერ უფრო დიდი თავისუფალი ვალენტობის ინდექსი C_2 და C_3 ატომებთან შე-

დარებით, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ ბუტადინთან ნაწილაკების (ატომების, რადიკალების) მიერთება უნდა განხორციელდეს პირველ და მეოთხე მდგომარეობაში. ასეთივე გამოთვლები შეიძლება ჩავატაროთ ეთილენისათვის და მივიღოთ საგულისხმო შედეგები:

$$\text{ეთილენისათვის (ტალღური ფუნქცია } \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2)$$

ქიმიური ბმის რიგი, მუხტი ატომებზე და თავისუფალი ვალენტობის ინდექსი ლებულობს შექდევ მნიშვნელობებს:

$$P_{12}(\pi) = \sum_{\psi_{\text{შვს}}} n c_1 \cdot c_2 = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 1 \quad (5.121)$$

ე. ი. ეთილენში განხორციელებულია ორმაგი ბმის ეტალონური ქიმიური ბმა, რადგანაც $P_{12}(\pi) = 1$. ჯამური ბმის რიგი იქნება 2-ის ტოლი:

$$P_{12}(\sigma, \pi) = P_{12}(\sigma) + P_{12}(\pi) = 2 \quad (5.122)$$

მუხტები C_1 და C_2 ატომებზე ერთნაირია:

$$z_1 = z_2 = 1 - \sum n c_i^2 = 1 - 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0 \quad (5.123)$$

ეთილენის ნახშირბადის ატომებს მუხტები არა აქვს.

თავისუფალი ვალენტობის ინდექსები $F_1 = F_2$ და ტოლია:

$$\begin{aligned} F_1 = F_2 &= 4,732 - [2P_{CH(\sigma)} + P_{CC(\sigma)} + P_{CC(\pi)}] = \\ &= 4,732 - (2 + 1 + 1) = 0,732 \end{aligned} \quad (5.124a)$$

მოლეკულურ დიაგრამების შესახებ მოცემული მასალიდან ჩანს, რომ ამ კომპლექსის ცოდნა აძლიერებს ჩვენს წარმოდგენებს მალეკულების აგებულებაზე და მათ თვისებებზე.

მდიდარი მონაცემები მოლეკულური დიაგრამების შესახებ მოცემულია მალიჩენკოს წიგნში „მოლეკულური დიაგრამები“.

ბ მ ი ს რ ი გ ი და წ ო ნ ა ს წ ო რ უ ლ ი ა ტ ო მ თ შ ო რ ი ს ი
მ ა ნ ძ ი ლ ი

საკითხის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ატომებს შორის წონასწორული მანძილი და ქიმიური ბმის რიგი წარმოადგენს ანტიბატურ სიდიდეებს, ე. ი. როდესაც იზრდება ერთი სიდიდე, ადგილი აქვს მეორე

სიდიდის შემცირებას. მაგალითისათვის განვიხილოთ ზოგიერთი ნაერთისათვის ზმის რიგები და ატომთშორისა მანძილები ნახშირბადის ატომებს შორის.

ქართული

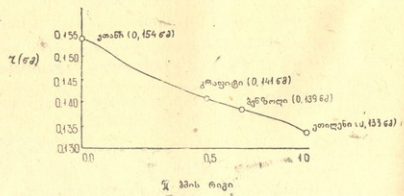
5.03 ცხრილში მოცემულია π -ზმის რიგები და ატომთშორისა მანძილები ნახშირბადის შემცველ ზოგიერთ ნაერთში:

ცხრილი 5.03

ზმის რიგები და ატომთშორისი მანძილები

ნაერთი	ეთილენი	ბენზოლი	გრაფიტი	ეთანი
π -ზმის რიგი	1,000	0,667	0,500	0
ატომთშორისი მანძილი, ნმ	0,133	0,139	0,141	0,154

თუ ამ ცხრილის მიხედვით ავაგებთ გრაფიკს, შეიძლება სხვა C—C ჭიმბური ზმებისათვის ზმის რიგის მიხედვით გამოვთვალოთ ატომთშორისი მანძილები ან—პირიქით.



ნახ. 5.09. π -ზმის რიგის ატომთშორისი მანძილისაგან დამოკიდებულების გრაფიკი.

განვიხილოთ მეთილენციკლოპროპენის მოლეკულის დიპოლური მომენტის გამოთვლა ატომებზე მუხტების სიდიდეთა მონაცემების საფუძველზე. გამოთვლა დაწერილია ვანხილულა წიგნში *Мир* 1974. 232—235.

მეთილენციკლოპროპენის ბრტყელი მოლეკულა წარმოადგენს ოთხ π -ელექტრონიან სისტემას.

ამ მოლეკულის შესაბამისი დეტერმინანტი გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ x_i ფესვების, E_i ენერგიებისა და ტალღური ფუნქციების შემდეგ მნიშვნელობებს:

$$x_1 = -2,170 \quad E_1 = \alpha + 2,170\beta$$

$$x_2 = -0,311 \quad E_2 = \alpha + 0,311\beta$$

$$x_3 = +1,000 \quad E_3 = \alpha - 1,000\beta$$

$$x_4 = +1,481 \quad E_4 = \alpha - 1,481\beta$$

$$\psi_1 = 0,523\chi_1 + 0,523\chi_2 + 0,612\chi_3 + 0,281\chi_4$$

$$\psi_2 = 0,368\chi_1 + 0,368\chi_2 - 0,253\chi_3 - 0,815\chi_4$$

$$\psi_3 = 0,707\chi_1 - 0,707\chi_2$$

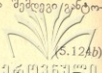
$$\psi_4 = 0,333\chi_1 + 0,333\chi_2 - 0,830\chi_3 + 0,558\chi_4$$

თუ გამოვითვლით მუხტებს ატომებზე, მივიღებთ შემდეგ მონაცემებს:

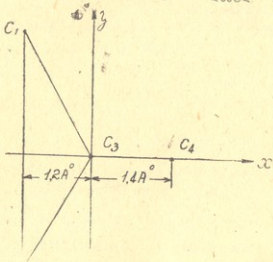
$$z_{c1} = z_{c2} = 0,180; \quad z_{c3} = 0,118; \quad z_{c4} = -0,478.$$

დიპოლური მომენტის სიდიდე განისაზღვრება შემდეგი განტოლებით

$$\mu_x = e \sum_m x_m z_{cm}, \quad (5.124b)$$



სადაც x_m არის c_m ნახშირბადის ატომის x კოორდინატა სისტემაში. უნდა გავითვალისწინოთ, რომ მეთილციკლოპროპენის მოლეკულა ბრტყელია. თუ ამ მოლეკულას განვალაგებთ



5.10. მეთილციკლოპროპენის მოლეკულის გეომეტრიული აგებულება ნახშირბადის ატომების x კოორდინატების აღნიშვნით.

xy სიბრტყეში (იხ. ნახ. 5.10), მაშინ x კოორდინატები ანგეზრებულა იქნება

$$x_1 = x_2 = -1,20; \quad x_3 = 0; \quad x_4 = 1,40.$$

აქედან გამომდინარე (5.124b) განტოლებით დიპოლური მომენტი

$$\mu_x = [-0,180 \cdot 1,20 - 0,180 \cdot 1,20 - 0,478 \cdot 1,40]e \approx 5,3D$$

სპინური სიმკვრივის გამოთვლა შეუღლებულ
ბმებიან მოლეკულებში



პიუკელის მარტივი მეთოდის საფუძველზე, შეიძლება გამოვივლი-
ლოთ ელექტრონის სპინური სიმკვრივე შეუღლებული მონომერული
მოლეკულების ანიონ- და კატიონ- რადიკალებისათვის ρ_{spin} და ρ_{spin} .

ცნობილია, რომ ელექტრონულ-პარამაგნიტური რეზონანსის მოვ-
ლენა დამახასიათებელია გაუწყვილებელი ელექტრონის მქონე სისტე-
მებისათვის. თუ ასეთ სისტემას მოვათავსებთ მუდმივ მაგნიტურ ველ-
ში, მაშინ აღვივებთ სპინური გადაგვარების მოხსნას და ორი
ენერგეტიკული დონის წარმოშობას. თუ ამის შემდეგ სისტემა მო-
თავსებული იქნება ცვლად მაგნიტურ ველში, მაშინ მისი დამახასიათებ-
ლის ცვლილებით შეიძლება მივიღოთ პარამაგნიტური ნაწილაკების
სისტემის მიერ ცვალებადი ველიდან ენერგიის შთანთქმის მაქსიმუმს
ანუ რეზონანსს.

ჩვენ არ შევიჩრდებით ელექტრონულ-პარამაგნიტური რეზონანსის
დეტალების აღწერაზე, აღვნიშნავთ მხოლოდ იმას, რომ იმ შემთხვე-
ვაში, როდესაც გაუწყვილებელი ელექტრონი იმყოფება მაგნიტური
მომენტის მქონე ბირთვების ველში, მაშინ სპექტრის ხაზი, რომელიც
ენერგიის შთანთქმის შედეგია, განიცდის გახლეჩას. ეს გახლეჩა და-
ხასიათებული იქნება ზენაზი ურთიერთქმედების მუდმივით.

ზენაზი ურთიერთქმედების მუდმივა შეიძლება განისაზღვროს ექს-
პერიმენტულად ელექტრონულ-პარამაგნიტური რეზონანსის შესწავლით
და აგრეთვე კვანტურ-ქიმიური გამოთვლის საფუძველზე.

დადგენილია, რომ ზენაზი სტრუქტურის მუდმივა ელექტრონის
სივრცეში ყოფნის ალბათობის პროპორციულია. ეს თანაფარდობა
დადგენილია მაკ-კონელის მიერ და გამოისახება განტოლებით:

$$a = Q\rho_{\text{spin}}$$

აქ a ატომის ზენაზი სტრუქტურის მუდმივაა, Q -სიდიდე, რომელიც
20—30 ვაუსის ფარგლებში მერყეობს და ρ_{spin} -ელექტრონული სიმკვრივე,
რომელიც უდრის გარკვეული ნახშირბადის ატომზე გაუწყვილებელი
ელექტრონის სიმკვრივეს მოლეკულის უმაღლეს დაკავებულ ორბი-
ტალზე.

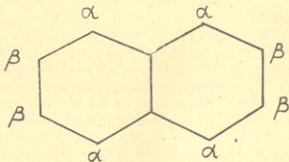
საკითხის გასაცნობად კლასიკურ მაგალითს წარმოადგენს ნაფტა-
ლის ანიონი.

თუ გავიხსენებთ ნაფტალინის ტალღურ ფუნქციებს, მაშინ დავი-

ნახავთ, რომ ნაფტალინის ანიონის მეთერთმეტე ელექტრონი
მოთავსდეს ψ_6 ორბიტალზე:

$$\psi_6 = 0,425\chi_1 - 0,263\chi_2 - 0,263\chi_3 + 0,425\chi_4 - 0,425\chi_5 + 0,263\chi_6 + 0,263\chi_7 - 0,425\chi_8$$

ანიონის გაუწყვილებელი ელექტრონი განაწილებულია ნაფტალინის
მთელ მოლეკულაზე და ურთიერთქმედებს მხოლოდ მაგნიტურ ბირთ-
ვებთან. ცნობილია, რომ ნახშირბადის ძირითად იზოტოპის ^{12}C ბი-
რთვს მაგნიტური მომენტი არ გააჩნია. ამის გამო, ელექტრონს შე-
უძლია ურთიერთქმედება მხოლოდ წყალბადის ბირთვებთან (პროტო-
ნებთან). ნაფტალინის მოლეკულაში ჩვენ შეიძლება გავარჩიოთ α და
 β მდგომარეობაში ბმული პროტონები:



ψ_6 ტალღური ფუნქციის შესაბამისად α და β მდგომარეობაში
მყოფი პროტონები დახასიათებული იქნება შემდეგი სიმკვრივეებით:

$$\alpha \text{ პროტონებთან} \quad \rho_1 = \rho_4 = \rho_5 = \rho_8 = (0,425)^2 = 0,181$$

$$\beta \text{ პროტონებთან} \quad \rho_2 = \rho_3 = \rho_6 = \rho_7 = (0,263)^2 = 0,069$$

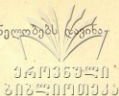
აქედან $a_{H\alpha} = 3,62 \div 5,43$ გაუსი; $a_{H\beta} = 1,38 \div 2,07$ გაუსი.

ექსპერიმენტული მონაცემებიდან ამ სიდიდეებისათვის მიღებუ-
ლია შემდეგი მონაცემები:

$$a_{H\alpha} = 4,90 \text{ გაუსი}; \quad a_{H\beta} = 1,83 \text{ გაუსი.}$$

თუ შევადარებთ მარტივი თეორიის საფუძველზე გამოთვლილ და

გაზომილ ზენაზი სტრუქტურის მუდმივების მნიშვნელობებს დაინახა
ხავთ, რომ თანხედენა შედარებით კარგია.



ა რ მ ა ტ უ ლ ო ბ ა

ქართული მეცნიერებათა
საბჭოთა კავშირი

ქიმიკოსებისათვის კარგად არის ცნობილი ზოგიერთი C_nH_n ციკლური პოლიენების არომატული თვისებები. არომატულ თვისებებში ვიგულისხმობთ ამ ნაერთების განსაკუთრებული სიმტკიცე უნაჯვრო ქიმიური ბმების მქონე ნაერთების სიმტკიცესთან შედარებით. არომატული თვისებების მოლეკულას ახასიათებს უფრო მეტად ჩანაცვლების და არა მიერთების რეაქციების უნარი.

ე. ჰიუკელმა ზოგჯერ განტოლება, რომელიც განსაზღვრავს N ელექტრონების რიცხვის მახასიათებელს მტკიცე პოლიენებისათვის (ანულენებისათვის).

$$\text{სადაც } N = 2 + 4n, \quad (5.125)$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

(5.125) განტოლებიდან გამომდინარე მტკიცეა ისეთი მონოციკლური ბრტყელი შეუღლებული სისტემები, სადაც π ელექტრონების რიცხვი ტოლია

$$2; 6; 10 \text{ და } 14 \quad (5.126)$$

(5.126) ფორმულა ადვილად ვასაგებია ბენზოლის მოლეკულის მაგალითზე. თუ გამოვიყენებთ ამ მოლეკულის ენერჯის დიაგრამას, მაშინ დაინახავთ, რომ უმაღლეს დონეზე მოთავსდება 2 ელექტრონი და დანარჩენი 4 ელექტრონიდან ორ-ორი მოთავსებულია ორჯერადად გადაგვარებულ მეორე დონეზე.

ჰიუკელის წესის მიხედვით, ვასაგებია, ციკლოპენტადიენილის ანიონის სიმტკიცე, აგრეთვე გამართლდა წინასწარმეტყველება ციკლოპროპენილის და ციკლოპენტატრიენილის კათიონების თვისებების შესახებ.

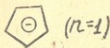
უკანასკნელ დროს ირკვევა, რომ ჰიუკელის წესი შეიძლება გავავრცელოთ ზოგიერთ ჰეტეროციკლურ ნაერთზეც.

უნდა დავსძინოთ, რომ შეუღლებულ ციკლურ პოლიენებს, რომლებშიც ელექტრონებს აქვს მაქსიმალურად დაკავებული ბმის

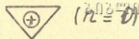
ორბიტალები ახასიათებს თერმოდინამიკური სიმტკიცე და ჩანაქვლების და არა მიერთებისა და დაშლის რეაქციები.



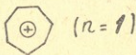
ქართული
საბჭოთაო აკადემია



ციკლოპენტადიენილის
ანიონი



ციკლოპროპენილის
კათიონი

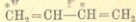


ციკლოჰექსატრიენილის
კათიონი

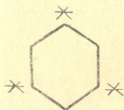
ალტერნანტიული ნახშირწყალბადები

შეუღლებულ და არომატულ ნახშირწყალბადებს შორის არჩევენ ე. წ. ალტერნანტიულ და არაალტერნანტიულ ნაერთებს. ალტერნანტიულ შეუღლებულ ან ალტერნანტიულ არომატულ ნახშირწყალბადებში შეიძლება ერთ-ერთი ნახშირბადის ატომი აღვნიშნოთ ჯვრით და მეზობელი დავტოვოთ ჯვრის გარეშე და ა: შ. თუ ნახშირწყალბადში ყოველ ჯვრიან ნახშირბადის ატომის მეზობლად არის მოთავსებული უჯვრო ნახშირბადის ატომი, მაშინ ასეთი ნახშირწყალბადი ითვლება ალტერნანტიულად. თუ ეს წესი ირღვევა, მაშინ ნახშირწყალბადი არაალტერნანტიულია. სხეანაირად რომ ვთქვათ, მოლეკულა ითვლება ალტერნანტიულად, თუ მისი ნახშირბადის ატომები შეიძლება დავყოთ ორ კლასად და ამ კლასების ნებისმიერი ატომის უშუალო მეზობელი არის მხოლოდ განსხვავებული კლასის ატომი. ზემოთქმულის გარდა უნდა გავითვალისწინოთ ის, რომ ალტერნანტიულ ნახშირწყალბადებში გამოყოფენ ლუწ (წყვილ) და კენტრიცხვიან ნახშირბადის ატომების მქონე ნახშირწყალბადებს. ქვემოთ მოგვყავს დასახელებული ნახშირწყალბადების ზოგიერთი მაგალითი.

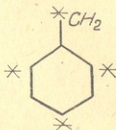
ალტერნანტიული ნახშირწყალბადები:



ქართული
ბიზლიცისეკა



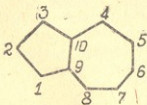
ბენზოლი



ბენზილის რადიკალი
ლუწი.

კენტი:

არაალტერნანტიული ნახშირწყალბადები:



აზულენი



ფულვალენი

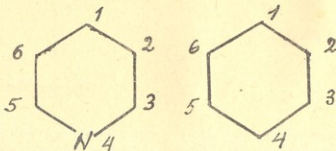
ჩ. კოულსონის და მისი თანამშრომლების მიერ ე. ჰიუკელის მეთოდის გამოყენებით, ალტერნანტიული ნახშირწყალბადებისათვის დადგენილია რამდენიმე თეორემა. რომლებიც მოლეკულების ენერჯიებს, მათში მუხტების განაწილებას და მათ სხვა პარამეტრებს ეხება. განვიხილოთ ორი მათგანი.

წყვილთა თეორემა. ლუწი ალტერნანტიული ნახშირწყალბადებისათვის ენერგეტიკული დონეები ქმნიან ϵ_1 და $-\epsilon_1$ რიცხობრივი მნიშვნელობების მქონე წყვილებს. ამ მხრივ, ენერგეტიკული ბადატომიანი ნაერთებისათვის დამახასიათებელ ენერგეტიკულ წყვილებთან ერთად $\epsilon_0 = 0$ ნულოვანი ენერგეტიკული დონის გამოჩენას აქვს ადგილი და მის ირგვლივ ჯგუფდება დადებითი და უარყოფითი ენერგეტიკული დონეები. წყვილთა თეორემა აგრეთვე ვრცელდება მოლეკულურ ორბიტალებზე (ე. ი. კოეფიციენტებზე ატომურ ორბიტალებთან მოლეკულურ-ტალღურ ფუნქციაში).

ელექტრონული სიმკვრივის თეორემა. ამ თეორემის თანახმად, ალტერნანტიული ნახშირწყალბადების მოლეკულებში შემავალ ნახშირბადის ატომებს აქვს ნულის ტოლი მუხტი. აქედან გამომდინარეობს, რომ ასეთი მოლეკულა იქნება არაპოლარული, ე. ი. მას არ ექნება დიპოლური მომენტი.

ჰეტეროატომიანი მოლეკულები

ე. პიუკელის მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი შეიძლება ვრცელდეს ჰეტეროატომიან მოლეკულებზეც. ძირითადი განსხვავება ნახშირწყალბადური მოლეკულებისაგან არის კულონური და რეზონანსული ინტეგრალების რიცხობრივ სიდიდეებში. რაც შეეხება, დეტერმინანტების ჩაწერის ტექნიკას, აქ ხშირად შეიძლება ჰეტეროატომიან მოლეკულას გამოვუძებნოთ ნახშირწყალბადური ანალოგი. მაგალითად პირიდინისათვის შევარჩიოთ ბენზოლი:

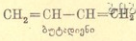
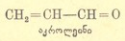


ამ შემთხვევაში პირიდინისათვის არსებულ 3—4 და 4—5 კულონური და რეზონანსული ინტეგრალები განსხვავებული იქნება ბენზოლისათვის გამოყენებულ კულონურ და რეზონანსული ინტეგრალებისაგან.

ესეთი მოლეკულისათვის, როგორც აკროლენია, ნახშირწყალბადურ ანალოგად გამოდგება ბუტადენი და ა. შ.



ქართული
საბჭოთაო
საზოგადოებრივი
საგანმანათლებლო
საბჭო



ჰეტეროატომიანი სისტემებისათვის მოწოდებულია მიდგომა, რომელიც არსებითად ამარტივებს ასეთი მოლეკულების თვისებების გამოთვლებს. ამ მიდგომის შინაარსი ის არის, რომ ჰეტეროატომიანი მოლეკულების ინტეგრალები გამოსახულაა ბენზოლისათვის გამოყენებულ ინტეგრალებით. ასე, მაგალითად, აზოტის ატომის კულონური ინტეგრალი $\alpha_N = \alpha + \beta$ (იხ. 5.04 ა ცხრილი) და ა. შ.

ცხრილი 5.04ა

ჰეტეროატომიანი მოლეკულების პარამეტრების გამოთვლისათვის საჭირო ინტეგრალები

ატომი	კულონური ინ-ი	რეზონანსული ინ-ი
C	α	β
N	$\alpha + \beta$	β
O	$\alpha + 2\beta$	$\sqrt{2}\beta$

ასეთი მიდგომა ამარტივებს დეტერმინანტების გამოთვლებს, მაგრამ ამცირებს სიზუსტეს. უფრო დაზუსტებული მიდგომა არის მოცემული ე. სტრეიტვიზერის მიერ, რომლის თანახმად, კულონური და რეზონანსული ინტეგრალები გამოსახება შემდეგნაირად:

$$\alpha_x = \alpha + h_x \cdot \beta$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \cdot \beta$$

აქ α და β კულონური და რეზონანსული ინტეგრალებია ბენზოლისათვის, x -ჰეტეროატომი, h_x და k_{cx} -კოეფიციენტები.

ჭეშოთ მოყვანილია სტრეიტვიზერის პარამეტრები ამ ავტორის მონაცემების მიხედვით:



ელემენტი	h	k	
ნახშირბადი		$k_{C-C}=0,9$	0,147 63
		$k_{C=C}=1,0$	არმატული ბმა 0,140 63
		$k_{C-C}=1,1$	ეთილენი 0,134 63
აზოტი	$h'_N=0,5$	$k_{C-N}=0,8$	
	$h''_N=1,5$	$k_{C-N}=1$	
	$h^+_N=2$	$k_{N-O}=0,7$	
ჟანგბადი	$h'_O=1$	$k_{C-O}=0,8$	
	$h''_O=2$	$k_{C=O}=1$	
	$h^*_O=2,5$		
ფტორი	$h_F=3$	$k_{C-F}=0,7$	
ქლორი	$h_{Cl}=2$	$k_{C-Cl}=0,4$	

აგზნებული მოლეკულების ტალღური
ფუნქციები

მოლეკულის აგზნებისას ერთი ელექტრონი მაინც უნდა გადავიდეს მის მიერ დაკავებული ენერგეტიკული დონიდან უფრო მაღალ დასაშვებ ენერგეტიკულ დონეზე. ამ პროცესში მოლეკულა შეიძლება გადავიდეს სინგლეთური მდგომარეობიდან (ჯამური სპინი უდრის ნულს და მულტიპლეტობა ტოლია ერთის) ტრიპლეთურ მდგომარეობაში. არ არის აგრეთვე გამორიცხული ნაკლებად სააღბათო პროცესი, რო-



დესაც მოლეკულის ორი ელექტრონი გადავა ავზნებულ ენერგეტიკულ დონეზე. საკითხის უფრო კონკრეტულად გასარჩევად წყალბადის მოლეკულის ძირითადი და ავზნებულ მდგომარეობების შემთხვევები.

მოლეკულური ორბიტალების თეორიით, წყალბადის მოლეკულის ძირითადი მდგომარეობის სპინ-ორბიტალური ტალღური ფუნქცია შეიძლება გამოვსახოთ სლეტერის დეტერმინანტის საშუალებით:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{ძირ}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(1)\beta(1)\varphi_1(2)\alpha(2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

ამ შემთხვევაში ორივე ელექტრონი იმყოფება ძირითად ენერგეტიკულ დონეზე და მათ აქვთ საწინააღმდეგო სპინები. მოლეკულის ავზნებული მდგომარეობის შესაბამისი ტალღური ფუნქციები შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

$$\psi_{1\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$\psi_{1\alpha\beta}$ ფუნქცია უპასუხებს ისეთ მდგომარეობას, როდესაც ძირითად ენერგეტიკულ დონეზე მყოფი ელექტრონის სპინი და ავზნებულ ენერგეტიკულ მდგომარეობაში განლაგებული ელექტრონის სპინი პარალელურებია, ე. ი. განხილული მდგომარეობა ტრიპლეტურია.

$$\psi_{2\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$\psi_{2\alpha\beta}$ ფუნქცია განსხვავებულია $\psi_{1\alpha\beta}$ -გან მხოლოდ სპინების მიმართულებებით. შეიძლება აგრეთვე წარმოვადგინოთ განხილულები-საგან განსხვავებული შემდეგი ტალღური ფუნქციები

$$\psi_{3\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$



$$\varphi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\varphi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

ქართული
ენციკლოპედია

$\varphi_{\alpha\beta}$ ფუნქცია შეესაბამება მდგომარეობას, როდესაც ორივე ელექტრონი გადასულია აგზნებულ ენერგეტიკულ დონეზე და მათი ჯამური სპინი უდრის ნულს. უფრო დაწვრილებით წყალბადის მოლეკულის აგზნებული მდგომარეობის ტალღურ ფუნქციებზე და ენერგიებზე შეიძლება ნახოთ მინკინის, სიმკინისა და მინიაევის წიგნში.

წყალბადის მოლეკულის აგზნებული მდგომარეობების განხილვისას აღსანიშნავია, რომ ამ მოლეკულის ტალღური ფუნქცია კონფიგურაციული ურთიერთქმედების გათვალისწინების დროს შეიძლება დაიწეროს შემდეგნაირად:

$$\psi = c_1 \Delta_{\alpha\alpha} + c_2 \Delta_{\alpha\beta}$$

სადაც $\Delta_{\alpha\alpha}$ და $\Delta_{\alpha\beta}$ ძირითადი და აგზნებული მდგომარეობების შესაბამისი სლექტრის დეტერმინანტებია. სხვა აგზნებული მდგომარეობები მათი განსხვავებული სიმეტრიის გამო მოლეკულის ძირითად მდგომარეობასთან ვერ ურთიერთქმედებენ.

ბ მ ის ე ლ ე ქ ტ რ ო ნ უ ლ ი დ ა ს ა ხ ლ ე ბ ა

ჩვენთვის ცნობილია, რომ მოლეკულის ტალღური ფუნქციის საფუძველზე შეიძლება დავახასიათოთ ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება მოლეკულაში. თუ AB ორატომიანი მოლეკულის (ქიმიური ბმის) ტალღური ფუნქცია გამოისახულია ფორმულით

$$\psi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

და ამ ორბიტალზე განლაგებულია ორი ელექტრონი, მაშინ ელექტრონული სიმკვრივე გამოისახება განტოლებით:

$$P = 2 \int \psi^2 d\tau = 2 \int (c_a \chi_a + c_b \chi_b)(c_a \chi_a + c_b \chi_b) d\tau =$$

$$= 2c_a^2 \int \chi_a^2 d\tau + 4c_a c_b \int \chi_a \chi_b d\tau + 2c_b^2 \int \chi_b^2 d\tau$$

თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ χ_a და χ_b ატომური ფუნქციონები ნორმირებულია, მაშინ

$$P = 2c_a^2 + 4c_a c_b \cdot S_{ab} + 2c_b^2 = P_{aa} + 2P_{ab}S_{ab} + P_{bb}$$

ე. ი. მოლეკულის ელექტრონული სიმკვრივე P შედგენილია სამი ნაწილისაგან. პირველი და მესამე წევრი P -ს განტოლებაში გამოსახავს ელექტრონულ მუხტებს, რომლებიც თავმოყრილია A და B ატომებზე და მეორე წევრი წარმოადგენს ბმის ელექტრონული დასახლების სიდიდეს. ადვილი გასაგებია, რომ ჭიმბური ბმის სიმტკიცისა და ბმის ელექტრონული დასახლების სიდიდეებს შორის უნდა იყოს სიმბა-ტობა.

5. 4. 4. მოლეკულური ორბიტალების მარტივი თეორიის ძირითადი ნაკლი

ე. ჰიუკელის მოლეკულური ორბიტალების მეთოდმა, დამუშავების შემდეგ, დიდი პოპულარობა მოიპოვა და ერთგვარ წინსვლას წარმოადგენდა კვანტური ქიმიის გამოყენების მხრივ. მაგრამ კიდევ ერთხელ უნდა აღვნიშნოთ მისი მიახლოებითი ხასიათი. ამ მეთოდის ერთ-ერთი ყველაზე დიდი ნაკლი ის არის, რომ არ არის აღრიცხული ელექტრონებს შორის განხილვა. მეთოდის ყველაზე მარტივ ვარიანტში აგრეთვე არ არის აღრიცხული გადაფარვის ინტეგრალის მნიშვნელობა. გარდა ამისა, ამ მეთოდში არ არის აღრიცხული β რეზონანსული ინტეგრალის დამოკიდებულება მანძილზე [$\beta = \beta(r)$] და α კულონური ინტეგრალის დამოკიდებულება მეზობელი ატომების (პარტნიორების) ბუნებაზე. ამ დაშვებებს ემატება ის, რომ ადვილი აქვს σ - და π -სისტემების ცალ-ცალკე განხილვას, რაც ყოველთვის გამართლებული არ არის. ამის გამო, ბევრი კვლევა ჩატარდა ე. ჰიუკელის მეთოდის გაუმჯობესებისათვის.

განვიხილოთ, პირველ რიგში, არაორთოგონალობის აღრიცხვის საკითხი. მაგალითისათვის დავწეროთ ბენზოლის მოლეკულის დეტერმინანტი სრული სახით, ე. ი. არაორთოგონალობის აღრიცხვის პირობებში:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta-SE & 0 & 0 & 0 & \beta-SE \\ \beta-SE & \alpha-E & \beta-SE & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta-SE & \alpha-E & \beta-SE & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta-SE & \alpha-E & \beta-SE & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta-SE & \alpha-E & \beta-SE \\ \beta-SE & 0 & 0 & 0 & \beta-SE & \alpha-E \end{vmatrix}$$

თუ დეტერმინანტის ყველა წევრს გავყოფთ $\beta-SE$ სიდიდეს და აღვნიშნავთ $\frac{\alpha-E}{\beta-SE} = W$, მაშინ (5.127) დეტერმინანტი მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\begin{vmatrix} W & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & W & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & W & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & W & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & W & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & W \end{vmatrix} = 0 \quad (5.128)$$

თუ (5.128) დეტერმინანტს (5.94) დეტერმინანტთან შევადარებთ დავინახავთ, რომ ისინი ერთმანეთს თანხვდება, ე. ი. დეტერმინანტის ამოხსნის შედეგად მიღებული განტოლება და მისი ფესვები არ არის დამოკიდებული S არაორთოგონალობის სიდიდესზე. მაგრამ აქ ჩვენ უნდა გვახსოვდეს, რომ (5.94) დეტერმინანტის ამოხსნით მიღებული

$$x = \frac{\alpha-E}{\beta}$$

და (5.128) დეტერმინანტის ამოხსნით მიღებული

$$W = \frac{\alpha-E}{\beta-SE}$$

W_i ფესვის შესაბამისი E_i ენერგეტიკული დონე გამოისახება განტოლებით:

$$E_i = \frac{\alpha - W_i \beta}{1 - SW_i} \quad (5.129)$$

გადაფარვის ინტეგრალის გამოთვლა შეიძლება შევასრულოთ სტერის ფუნქციების გამოყენებით. სათანადო გამოთვლების შედეგები გვიჩვენებს, რომ გადაფარვის ინტეგრალის სიდიდის აღრიცხვა მოლეკულური სისტემების დახასიათებისას მოქმედებს ელემტარული ფუნქციების სიმკვრივის განაწილებაზე და შედარებით უფრო მკურნალობაზე და ელემტრონულ და დელოკალიზაციის ენერგიებზე.

რეზონანსული ინტეგრალის მანძილზე დამოკიდებულების აღრიცხვა შეიძლება შესრულდეს სხვადასხვა განტოლებების მიხედვით. ერთ-ერთი მათგანია ლონგე-ხიგინსისა და სალემის ფორმულა:

$$\beta = -B \exp\left(-\frac{r}{\alpha}\right), \quad (5.130)$$

სადაც B და α მუდმივებია.

მაგალითისათვის მიახლოებით აღვრიცხოთ β ინტეგრალის დამოკიდებულება მანძილზე ბუტადიენის მოლეკულისათვის. აქ c_1-c_2 ჭიმოური ბმა ხასიათდება 0,134 ნმ ტოლი ატომშორისი მანძილით და c_2-c_3 შინაგანი ბმა 0,148 ნმ-ის ტოლი მანძილით. ამის საფუძველზე მიღებული ინტეგრალები გარეგანი და შინაგანი $C-C$ ბმებისათვის გამოსახული იქნება 1,1 β და 0,9 β ტოლი სიდიდეებით. აქედან გამომდინარე, ბუტადიენის შესაბამისი დეტერმინანტი მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & 1,1\beta & 0 & 0 \\ 1,1\beta & \alpha - E & 0,9\beta & 0 \\ 0 & 0,9\beta & \alpha - E & 1,1\beta \\ 0 & 0 & 1,1\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.131)$$

(5.131) დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ ახალ ენერგეტიკულ დონეებს, რომლებიც შეიძლება შევადაროთ ძველ დონეებს:

ახალი დონეები

$$\alpha \pm 1,64\beta$$

$$\alpha \pm 0,74\beta$$

ძველი დონეები

$$\alpha \pm 1,618\beta$$

$$\alpha \pm 0,618\beta$$

* ახალი ჯამური ენერგია

$$4\alpha + 4,76\beta$$

ძველი ჯამური ენერგია

$$4\alpha + 4,472\beta$$

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდს აქვს კიდევ ერთი ნაკლი, რომელიც მდგომარეობს ქიმიური ბმის ტალღურ ფუნქციაში ორბიტალი მდგომარეობის გადაჭარბებულ აღრიცხვაში. დავუშვათ, რომ გვაქვს ორი ერთნაირი ატომისაგან შემდგარი მოლეკულა, შემდგარი ელემენტარული ელემენტების ტალღური ფუნქციები გამარტივებული შემთხვევაში რად დაიწერება:

$$\Psi_1 = \chi_a(1) + \chi_b(1)$$

$$\Psi_2 = \chi_a(2) + \chi_b(2)$$

სისტემის საერთო ტალღური ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ, როგორც Ψ_1 და Ψ_2 ფუნქციების ნამრავლი:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_1 \cdot \Psi_2 = [\chi_a(1) + \chi_b(1)][\chi_a(2) + \chi_b(2)] = \\ &= \chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1) + \chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2) \end{aligned}$$

თუ დავაკვირდებით მიღებულ განტოლებას, მაშინ შევნიშნავთ, რომ პირველი ორი წევრის ჯამი წარმოადგენს ჰაიტლერ-ლონდონისებურ ტალღურ ფუნქციას, ხოლო მესამე და მეოთხე წევრები კი გამოსახვენ იონური მდგომარეობის შესაბამ ნაწილებს. სწორედ, ამის გამო, მოლეკულური ორბიტალების თეორიის საფუძველზე განხილული ორატომიანი მოლეკულების დაშლის პროცესი არ იძლევა სწორ დისოციაციის ზღვარს.

შ ე ნ ი შ ვ ნ ა დ ე ლ ო კ ა ლ ი ზ ა ც ი ი ს ე ნ ე რ გ ი ი ს გ ა მ ო თ ვ ლ ი ს ა თ ვ ი ს

ჩვენ გავეცანით დელოკალიზაციის ენერჯიის დადგენის ჩვეულებრივად გამოყენებულ მეთოდს. ამ მიზნის გამოყენებით დადგინდა, რომ გამოთვლის შედეგები არ თანხედება მოლეკულების სიმტკიცის დახასიათებას. ექსპერიმენტიდან ცნობილია, რომ ბენზოლური ბირთვების წრფივი ანელირების დროს შეიმჩნევა მოლეკულების სტაბილურობის შემცირება ბირთვების რაოდენობის ზრდასთან ერთად. ასე მაგალითად, ბენზოლი ხასიათდება წყალბადის ჩანაცვლების რეაქციებით, მაშინ, როდესაც ნაფტალინი ადვილად შედის მიერთების რეაქციაში. დელოკალიზაციის ენერჯიის სწორი გამოთვლის დროს, წრფივი ანელირების პირობებში უნდა შეიმჩნეოდეს ნახშირწყალბა-

დების მოლეკულების სტაბილურობის შემცირება. ამასთან დაკავშირებით, წამოყენებულია წინადადება, რომ შედარების ნახშირწყალბადად აღებული იყოს წრფივი არაციკლური პოლიენი, რომელსაც ელექტრონების იგივე რიცხვი აქვს. დელოკალიზაციის ენერჯის ჩვეულებრივ გამოთვლებში ვიყენებით სისტემებს ვანცალკეულ ნახშირწყალბადად შავი ბმებით. დელოკალიზაციის ენერჯის გამოთვლის მიდგომისას ბენზოლისათვის შესადარებელ მოლეკულად უნდა ავიღოთ ჰექსატრიენის მოლეკულა და ციკლობუტადიენისათვის—ბუტადიენი.

5. 4. 5. კულონური და რეზონანსული ინტეგრალების ზოგიერთი რიცხობრივი მნიშვნელობა

ჰიუჯელის მოლეკულური ორბიტალების მეთოდში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება კულონურ (α) და რეზონანსულ (β) ინტეგრალებს.

კულონური ინტეგრალების რიცხობრივი მნიშვნელობები მიიღება ექსპერიმენტული მონაცემებიდან. უმარტივესი მიდგომის დროს, ინტეგრალი α წარმოადგენს ელექტრონის ენერჯიას, რომელიც იმყოფება ბირთვისა და დანარჩენი ელექტრონების ველში. თუ ეს ეხება ნახშირწყალბადად, მაშინ შემოსენებულ ჩონჩხში ჩვენ უნდა ვიგულისხმოთ C^+ ნახშირბადის ერთმუხტიანი იონი. სინამდვილეში, როგორც ადრე აღვნიშნეთ, კულონური ინტეგრალის სიდიდე არსებითად დამოკიდებულია მეზობლების ქიმიურ ბუნებაზე.

ჟ. ხივასის, ც. ბაბასა და ა. რემბაუმის წიგნში „კვანტური ორგანული ქიმია“ მოცემულია მონაცემები α -ს შესახებ მეთილის რადიკალისათვის და რამდენიმე მოლეკულისათვის. ეს სიდიდეები შედარებულია პირველ იონიზაციურ პოტენციალებთან. ქვემოთ მოგვყავს შესაბამისი სიდიდეები:

ცხრილი 5.05

იონიზაციის პოტენციალები (J) და კულონური ინტეგრალები (α)

მოლეკულა	J კოული. მოლი ⁻¹	α კოული. მოლი ⁻¹
მეთილის რადიკალი	971,65	-971,65
აცეტლენი	1160,95	-887,10
ეთილენი	1013,1	-785,42
ბუტადიენი	875,16	-715,95
ბენზოლი	891,57	-692,80
გრაფიტი	423,59	-423,59

თუ იონიზაციური პროცესის დროს მოლეკულა არ განიცდის არსებით ცვლილებებს (გაყინული მდგომარეობა), მაშინ პირველი იონიზაციის პოტენციალის და კულონური ინტეგრალის კონსტანტები ერთმანეთს დაემთხვევა. ხშირად ამ სიდიდეთა კონსტანტებს კუპმენსის წესის სახელწოდებით. ეს თანაფარდობა ზედმიწევნით კარგად მართლდება მყარ სხეულებში მიმდინარე პროცესებისათვის. ამის ერთ-ერთ კარგ მაგალითს წარმოადგენს გრაფიტი, სადაც $I = -\alpha = 423,59$ კვოლტი. მოლი⁻¹.

პიუკელის შესწორებულ მოლეკულური ორბიტალების თეორიაში ენერგეტიკული დონის გამოსახველი ფორმულა ასეთია:

$$E_i = \alpha + b_i \gamma,$$

სადაც

$$b_i = \frac{W_i}{SW_i - 1},$$

და

$$\gamma = \beta - Sz.$$

ამ ფორმულებში W_i და S არის შესაბამისად დეტერმინანტის ფესვი და არაორთოგონალობის ინტეგრალი, არაორთოგონალობის (გადაფარვის) ინტეგრალი ნახშირბადის $2p_z$ -ატომურ ორბიტალებს შორის გამოისახება განტოლებით:

$$S_{2p_z-2p_z} = e^{-\rho} \left[1 + \frac{\rho}{2} + \frac{\rho^2}{10} + \frac{\rho^3}{120} \right] \quad (5.136)$$

$$\rho = \frac{Z'R}{a_0}; \quad a_0 = 0,529 \text{ \AA},$$

Z' —ბირთვის ეფექტური მუხტი (C^+ -სათვის $Z' = 3,25$), და R —ატომთშორისი მანძილია (\AA -ით). S სიდიდის ზოგიერთი დამახასიათებელი რიცხობრივი მონაცემი მოცემულია 5.06 ცხრილში.

0,120	0,337 C=C (აცეტილენი)
0,133	0,274 C=C (ეთილენი)
0,135	0,265 C=C (ბუტადიენი)
0,139	0,248 C=C (ბენზოლი)
0,146	0,220 C=C (ბუტადიენი)
0,154	0,192 C=C (ეთანი)

გამოთვლებისას გასათვალისწინებელია ისიც, რომ კულონური ინტეგრალი დამოკიდებულია მეზობლების ეფექტურ ელექტრონულ მუხტზე. ერთ-ერთი ხშირად გამოყენებული მიხლოება მოცემულ იქნა უელანდისა და მანის მიერ. მათი წინადადებით, კულონური ინტეგრალი შეიძლება განისაზღვროს შემდეგი ფორმულის საფუძველზე:

$$\alpha_r = \alpha_0 + tZ\beta_0 \quad (5.137)$$

აქ α_0 და β_0 სტანდარტული, კულონური და რეზონანსული ინტეგრალებია (უმეტესად ეს სიდიდეები აღებულია ბენზოლის მოლეკულისათვის), Z —მეზობელი ატომის ეფექტური ელექტრონული მუხტი, t —პარამეტრი, რომელიც უნდა განისაზღვროს ქიმიური ბმების დიპოლური მომენტების საფუძველზე.

რეზონანსული ინტეგრალების რიცხობრივი სიდიდეები იცვლება ნაერთიდან ნაერთამდე. ქვემოთ მოცემულია კოულსონისა და დაუდელის მონაცემები ზოგიერთი მოლეკულისათვის.

ცხრილი 5.07

რეზონანსული ინტეგრალები

მოლეკულა	კოული, მოლი ⁻¹
ბუტადიენი 1.3	25,10
ბენზოლი	75,31
ნაფტალინი	71,12
ანტრაცენი	66,94
ფენანტრენი	71,12
ნაფტალენი	66,94

ცხრილიდან ჩანს, რომ განსაკუთრებული განსხვავება რიცხობრივი მნიშვნელობებში შეიმჩნევა ბუტადიენსა და არომატული რივის ნახშირწყალბადებს შორის. ამ უკანასკნელი ნაერთებისათვის χ_1 უტყუარად სული ინტეგრალი მერყეობს 67—75 კოული. მოტყუარად χ_1 უტყუარად

ე. პიუკელის მეთოდის გამოყენებისას გასათვალისწინებელია ის, რომ, ერთი და იმავე კლასის მოლეკულების სხვადასხვა თვისებების აღსაწერად არ შეიძლება α და β პარამეტრებს მივანიჭოთ ერთი და იგივე, რიცხობრივი მნიშვნელობები. თუ რომელიმე თვისება მეტნაკლებად კარგად არის დახასიათებული გარკვეული რიცხობრივი მნიშვნელობების პარამეტრებით, მაშინ მეორე თვისების აღსაწერად უნდა მოინახოს განსხვავებული მნიშვნელობების პარამეტრები.

ე. პიუკელის მეთოდი ექსპერიმენტთან ყველაზე კარგ თანხვედრას იძლევა არაპოლარული მოლეკულებისათვის, კერძოდ, ეს ეხება შეუღლებულ და განსაკუთრებით კი ალტერნანტიულ ნახშირწყალბადებს. თუ მოლეკულის ატომებზე ფორმალური მუხტებია, მაშინ არსებითად იცვლება კულონური ინტეგრალები.

შევსებული ელექტრონული გარსის მქონე მოლეკულის იონიზაციის პოტენციალის გაზომვა საშუალებას იძლევა შევფასოთ ელექტრონის ენერგია უმაღლეს შევსებულ ორბიტალზე. ექსპერიმენტულად მიღებული პოტენციალის მნიშვნელობა მიხლოებით ეთანხმება ამ სიდიდეს მხოლოდ მოლეკულური ორბიტალებისათვის „გაყინულ“ მდგომარეობაში. აღნიშნული თანხარღობა ცნობილია კუპმენსის წესის სახელწოდებით. მოლეკულური ორბიტალების „გაყინული“ მდგომარეობა გულისხმობს იმას, რომ აგზნებისა და იონიზაციის პროცესის დროს აღვილი არ აქვს მოლეკულური ორბიტალების გარდაქმნებს.

კუპმენსის წესი ხშირად არ არის დაცული. სინამდვილეში, i ენერგეტიკული მდგომარეობიდან j ენერგეტიკულ მდგომარეობაზე გადასვლა არ უდრის ϵ_j და ϵ_i ენერგიების სხვაობას, რადგანაც აქ თავს იჩენს ელექტრონული ურთიერთქმედებისა და მოლეკულური ორბიტალების გარდაქმნის ფაქტორები.

5. 4. 6. არაბრტყელი სისტემები

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდით გადასაწყვეტი ამოცანების გამარტივებისათვის ჩვენ ვთვლიდით, რომ ატომების ბირთვები იყოფება ერთ სიბრტყეში, ე. ი. მოლეკულას წარმოვიდგენდით ბრტყელი

სისტემის სახით. სინამდვილეში, ჩვენ გვხვდება როგორც ბრტყელი ისე არაბრტყელი მოლეკულური სისტემები. არაბრტყელი სისტემების შემთხვევაში p ორბიტალების ღერძები პარალელური არ არის. არაბრტყელი სისტემისათვის β' რეზონანსული ინტეგრალი შეიძლება გამოვსახოთ ბრტყელი სისტემისათვის β რეზონანსული ინტეგრალის სათანადო არაორთოგონალობების საშუალებით, შემდეგი ფორმულით:

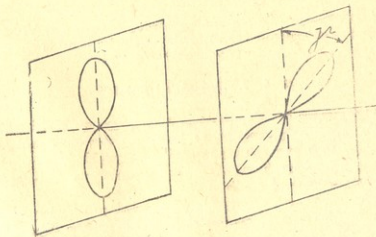
$$\beta' = \frac{\frac{S'}{1+S'}}{1+S} \beta, \quad (5.132)$$

სადაც S' და S არაბრტყელი და ბრტყელი სისტემებისათვის ატომური ორბიტალების არაორთოგონალობებია.

არაორთოგონალობების გამოთვლა ტარდება ატომების ორბიტალების ურთიერთმიმართ განლაგების გათვალისწინებით. განვიხილოთ რამდენიმე შემთხვევა.

ა) ორბიტალების ღერძები პარალელურ სიბრტყეებშია და შეადგენენ γ კუთხეს ერთმანეთთან, მაშინ:

$$S' = S \pi \cdot \cos \gamma \quad (5.133)$$



5.11. შემთხვევა, როდესაც p -ორბიტალების ღერძები განლაგებულია პარალელურ სიბრტყეებში და შეადგენენ γ -კუთხეს ერთმანეთთან.

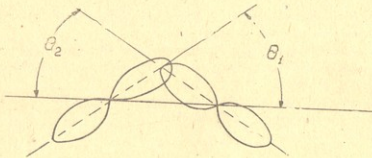
არსებობს S_{00} და $S_{\pi\pi}$, როგორც r (ან $\frac{Zr}{2a_0}$) ფუნქციის ცხრილი.

ბ) ორბიტალების ღერძები ერთ სიბრტყეებშია დაკონფინირებული. შეერთების ხაზთან θ_1 და θ_2 კუთხეებს. ამ

$$S' = S_{00} \cdot \cos \theta_1 \cos \theta_2 + S_{\pi\pi} \cdot \sin \theta_1 \sin \theta_2 \quad (5.134)$$

გ) თუ განხორციელებულია ბ) შემთხვევა და, ვარდა ამისა, სიბრტყეები მობრუნებულია γ კუთხით, მაშინ

$$S'' = S_{00} \cos \theta_1 \cos \theta_2 + S_{\pi\pi} \cdot \sin \theta_1 \cdot \sin \theta_2 \cdot \cos \gamma \quad (5.135)$$



5-12. შემთხვევა, როდესაც p -ორბიტალების ღერძები განლაგებულია ერთ სიბრტყეში და კმნიან ცენტრების შეერთების ხაზთან θ_1 და θ_2 კუთხეებს.

5. 4. 7. „პოლარიზებადობანი“

მოლეკულური ორბიტალების თეორიაში გარკვეული მნიშვნელობა ენიჭება „პოლარიზებადობებს“. ეს სიდიდეები არსებითად განსხვავდება კლასიკური პოლარიზებადობისაგან, რომელიც მოლეკულის ინდუცირებულ-დიპოლურ მომენტს წარმოადგენს ერთეული დაძაბულობის მქონე ელექტრულ ველში.

ატომური პოლარიზებადობა. განვიხილოთ შეუღლებული ქიმიური ბმების სისტემა, რომლის r ატომის კულონური ინტეგრალი α_r იცვლება მცირე სიდიდით δr -ით, რაც იწვევს რომელიმე სხვა s ატომის ელექტრონული სიმკვრივის q_s ცვლილებას δq_s -ით. ამის საფუძველზე შეიქმნება დაწვრილი

$$\delta q_s = \frac{\partial q_s}{\partial x_r} \delta x_r = \pi_{s,r} \delta x_r$$

(5.138)

აღვილია იმის დასაბუთება, რომ $\pi_{sr} = \pi_{rs}$. ეს სიდიდეები ცნობილია r და s ატომების „ურთიერთპოლარიზებადობად“. თუ π_{sr} წარმოადგენს r ატომის „თვითპოლარიზებადობას“. π_{rs} წარმოადგენს s ატომის „თვითპოლარიზებადობას“. ვთქვათ, რომ კულონური ინტეგრალის α ცვლილება იწვევს ქიმიური ბმის რივის P_{st} ცვლილებას

$$\delta P_{st} = \frac{\partial P_{st}}{\partial x_r} \delta x_r = \pi_{s,t,r} \delta x_r \quad (5.139)$$

აქედან გამომდინარე, $\pi_{s,t,r}$ წარმოადგენს st ქიმიური ბმის პოლარიზაციის საზომს r ატომის გავლენით.

პოლარიზებადობა „ატომი—ქიმიური ბმა“. ეს სიდიდე ახასიათებს q_r ელექტრონული სიმკვრივის შეცვლას, როდესაც st ბმის რეზონანსული ინტეგრალი β_{st} განიცდის ცვლილებას:

$$\pi_{r,st} = \frac{\partial q_r}{\partial \beta_{st}} \quad (5.140)$$

პოლარიზებადობა „ბმა-ბმა“. განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც st ბმის β_{st} რეზონანსული ინტეგრალი ცვლილებით $r-u$ ქიმიური ბმის ელექტრონული სიმკვრივე იცვლება δP_{ru} სიდიდით.

$$\delta P_{ru} = \frac{\partial P_{ru}}{\partial \beta_{st}} \delta \beta_{st} = \pi_{ru,st} \delta \beta_{st} \quad (5.141)$$

შეიძლება იმის დამტკიცება, რომ

$$\pi_{ru,st} = \pi_{st,ru} \quad (5.142)$$

ეს სიდიდეები წარმოადგენს st და ru ბმების „ურთიერთპოლარიზებადობებს“, როდესაც $st=ru$, მაშინ

$$\pi_{st,st} = \frac{\partial P_{st}}{\partial \beta_{st}} \quad (5.143)$$

და π_{stst} წარმოადგენს $s-t$ ბმის „თვითპოლარიზებადობას“.

π_{rr} და π_{stst} სიდიდეებისათვის მართებულია შემდეგი უტოლობანი

$$\pi_{rr} = \frac{\partial q_r}{\partial x_r} < 0$$

$$\pi_{stst} = \frac{\partial P_{st}}{\partial \beta_{st}} < 0 \quad (5.145)$$

ზემოთ მოცემული სიდიდეების გამოყენება მიზანშეწონილია, როდესაც განიხილება მოლეკულების რეაქციისუნარიანობა.

5. 4. 8. მოლეკულური დიაგრამები და რეაქციისუნარიანობა

მონაცემები მოლეკულური დიაგრამების შესახებ შეიძლება გამოვიყენოთ მოლეკულების რეაქციისუნარიანობის შეფასებისათვის. ამასთან დაკავშირებით, განვიხილოთ ჩანაცვლების რეაქციის შემთხვევა.

სანამ ამ საკითხის განხილვაზე გადავალთ, დავახსიათოთ ქიმიურ რეაქციაში მონაწილე რეაგენტები მათი ბუნების მიხედვით.

ჩვეულებრივად არჩევენ სამი ტიპის რეაგენტებს:

1. ელექტროფილური რეაგენტები, რომლებიც იზიდავენ ელექტრონებს. აქ r ატომისათვის, რომელიც განიცდის R რეაგენტის შეტევას, კულონური ინტეგრალის ცვლილება $\delta x_r < 0$; რეზონანსული ინტეგრალები უცვლელია $\delta \beta_{rs} = \delta \beta_{rt} = 0$.

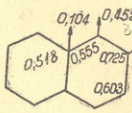
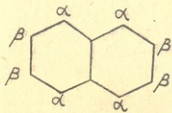
2. ნუკლეოფილური რეაგენტები, რომლებსაც გააჩნია უარყოფითი მუხტი. აქ $\delta x_r > 0$, $\beta_{rs} = \delta \beta_{rt} = 0$.

3. თავისუფალი რადიკალები. ამ შემთხვევაში კულონური და რეზონანსული ინტეგრალები უცვლელია $\delta x_r = 0$, $\delta \beta_{rs} = \delta \beta_{rt} = 0$.

რეაგენტების ასეთი დახასიათებიდან კარგად ჩანს, თუ მოლეკულის რა ადგილას იქნება განხორციელებული უპირატესი შეტევა.

ელექტროფილური რეაგენტები განხორციელებს შეტევას მოლეკულის იმ პოზიციებში, სადაც მაქსიმალურია ელექტრონული სიმკვრივე. ნუკლეოფილებისათვის პირიქით უფრო ხელსაყრელია მოლეკულის ისეთ ატომებთან ურთიერთქმედება, სადაც ელექტრონული სიმკვრივე მინიმალურია. თავისუფალი რადიკალებისათვის ყველაზე ხელსაყრელია იმ ატომებთან რეაგირება, რომლებიც დახასიათებულია მაქსიმალური თავისუფალი ვალენტობის ინდექსით.

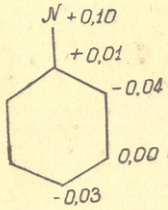
მაგალითისათვის განვიხილოთ ნაფტალინის მოლეკულა, რომლის დიაგრამა მოცემულია ქვემოთ:



რეკონსტრუქციის მეთოდით

ისრებით აღნიშნულია თავისუფალი ელენტობის ინდექსი. ნაფტალინის მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივე ნახშირბადის ატომებზე თითქმის ერთნაირია და ერთი შეხედვით, ამის გამო, ერთნაირი ალბათობით უნდა განხორციელდეს ელექტროფილურ და ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან ურთიერთქმედება. სინამდვილეში, ეს ასე არ არის. ამ შემთხვევაში უნდა გავითვალისწინოთ „თვითპოლარიზებადობის“ სიდიდის მნიშვნელობა. გასაგებია, რომ, როგორც ელექტროფილური, ისე ნუკლეოფილური რეაგენტების ურთიერთქმედება მოლეკულასთან განვითარდება იქ, სადაც მეტია „თვითპოლარიზებადობა“. ირკვევა, რომ „თვითპოლარიზებადობა“ მაქსიმალურია ნაფტალინის α ნახშირბადის ატომისათვის, სადაც ყველაზე მეტად ვითარდება შეტევა.

ასეთივე მარტივი მიდგომით შეიძლება გავიგოთ ანილინის ნიტრირების დროს მოლეკულაში ყველაზე აქტიური ორთო-და პარამდგომარეობების არსებობა. ნიტრონიუმის NO₂⁺ იონისათვის ანილინის მოლეკულის შეტევისათვის ხელსაყრელ ადგილებს წარმოადგენენ ის ნახშირბადის ატომები, რომლებსაც აქვს მაქსიმალური π-ელექტრონული მუხტები. თუ დავაკვირდებით ანილინის მოლეკულურ დიაგრამას, მაშინ დავინახავთ, რომ სწორედ ორთო-და პარამდგომარეობაში მყოფი ნახშირბადის ატომები ხასიათდება ასეთი მაჩვენებლებით.



5. 4. 9. მოლეკულების ერთელექტრონიანი და კოლექტიური თვისებები

ქართული

მოლეკულაში შეიძლება გამოვყოს: ერთელექტრონიანი და კოლექტიური თვისებები. პირველი მათგანი დამოკიდებულია მხოლოდ ერთი ელექტრონის ქცევაზე. ამ თვისებების კარგ მაგალითად შეიძლება ჩათვალოს იონიზაციის პოტენციალები და ელექტრონული სპექტრები.

თეორიული მონაცემებით ერთელექტრონიანი თვისებების მახასიათებელი მოლეკულური ორბიტალები მოლეკულის სიმეტრიის მახასიათებლების მიხედვით მიეკუთვნება ჯგუფის დაუყვანად წარმოდგენას.

მოლეკულის კოლექტიური თვისებები დამოკიდებულია მის ყველა ელექტრონზე. ასეთ თვისებებად გვევლინება: მოლეკულის სრული ენერგია, მისი დიპოლური მომენტი, ატომთშორისი წონასწორული მანძილები. მოლეკულის ასეთი მახასიათებლები აღიწერება დელოკალიზებული მოლეკულური ორბიტალებით.

5. 4. 10. მოლეკულური ორბიტალების სახეები

ორატომიანი მოლეკულების აღწერისას კარგად ჩანს ლოკალიზებული წყვილების თეორიისა და მოლეკულური ორბიტალების შესახებ წარმოდგენების განსხვავება. მოლეკულური ორბიტალების თეორიის ტალღურ ფუნქციაში გადაფასებულია იონური მდგომარეობების გავლენა მოლეკულების თვისებებზე.

ლოკალიზებული წყვილებისა და მოლეკულური ორბიტალების თეორიების სხვაობა მკვეთრად არის გამოსახული მრავალატომიანი მოლეკულების აღწერის დროს. მაშინ, როდესაც პირველი მიდგომა გულისხმობს ლოკალიზებულ-მოლეკულური ორბიტალების გამოყენებას, მოლეკულური ორბიტალების თეორიას აქვს საკმე დელოკალიზებულ-მოლეკულურ ორბიტალებთან, რომლებიც მოიცავენ მოლეკულაში ყველა არსებულ ატომს.

ლოკალიზებული წყვილების თეორიის წარმოდგენები ქიმიკოსისათვის უფრო მისაღებია იმიტომ, რომ მოლეკულა წარმოდგენილია, როგორც გარკვეული ქიმიური ბმების ერთობლიობა. ამასთან, გასაგებია გარკვეული ქიმიური ბმის ძირითადი მახასიათებლები (ენერგია, ბირთვებს შორის მანძილი, სიხშირე, დიპოლური მომენტი და სხვა),

რომლებიც შეიძლება გადავიტანოთ ერთი მოლეკულიდან მეორეში მაგრამ, ლოკალიზებულ-მოლეკულური ორბიტალებით შეუძლებელია შეუძლებელი ქიმიური ნაერთების აღწერა, აგრეთვე მოლეკულების აგზნებული მდგომარეობების დახასიათება.

ერთი შეხედვით, ლოკალიზებულ და დელოკალიზებულ მოლეკულურ ტალღურ ფუნქციებს შორის განსხვავება დიდია. სინამდვილეში ირკვევა, რომ ქიმიური ბმის დელოკალიზებულ-მოლეკულური ორბიტალებით აღწერა უფრო სრულია. ლოკალიზებულ-მოლეკულური ორბიტალებით ქიმიური ბმის დახასიათება წარმოადგენს გარკვეულ მიხედვას, რაც გულისხმობს ბმების ურთიერთქმედებების აღრიცხვის აუცილებლობას. განხილულიდან ჩანს, რომ მოლეკულების კვანტურ-ქიმიური დახასიათება შეიძლება განხორციელდეს როგორც დელოკალიზებული, ისე ლოკალიზებული ორბიტალებით. განვიხილოთ ეს ორი მიდგომა მეთანის მოლეკულის მაგალითზე.

მეთანის მოლეკულის შემთხვევაში ვალენტურ მდგომარეობაში მყოფი ნახშირბადის ატომის ოთხი ელექტრონი: ერთი $2s$ —და სამი $2p$ ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) ურთიერთქმედებს წყალბადის ოთხ $1s$ -ელექტრონთან. ნახშირბადის ($1s$) უჯრედის ელექტრონები იმდენად მტკიცედ არის დაკავშირებული ბირთვთან, რომ შეიძლება არ მივიღოთ მხედველობაში მათი მონაწილეობა ურთიერთქმედებაში.

მეთანის მოლეკულისათვის, როგორც რვა ელექტრონიანი სისტემისათვის, უნდა მივიღოთ რვა მოლეკულური ტალღური ფუნქცია. აქედან ოთხი ტალღური ფუნქციის შესაბამისი დაბალი ენერგეტიკული დონეები დაკავებული იქნება ელექტრონული წყვილებით. ასეთი დელოკალიზებული მოლეკულური ორბიტალები შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ:

$$\psi_1 = a2s + \frac{1}{2}b(1sH_1 + 1sH_2 + 1sH_3 + 1sH_4)$$

$$\psi_2 = c2p_x + \frac{1}{2}d(1sH_1 + 1sH_2 - 1sH_3 - 1sH_4)$$

$$\psi_3 = c2p_y + \frac{1}{2}d(1sH_1 - 1sH_2 + 1sH_3 - 1sH_4)$$

$$\psi_4 = c2p_z + \frac{1}{2}d(1sH_1 - 1sH_2 - 1sH_3 + 1sH_4)$$

აქ a, b, c, d კოეფიციენტებია. $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ და $1sH_1, 1sH_2, 1sH_3$ და $1sH_4$ — ნახშირბადისა და წყალბადის ელექტრონების ტალღური ფუნქციები.

$\psi_1 - \psi_4$ ტალღური ფუნქციების გამოსახულებებიდან ჩინსურად წყალბადის ატომების ჯგუფური ორბიტალები დაკავშირებულია ნახშირბადის ატომის ყველა ელექტრონთან. მოყვანილი ტალღური ფუნქციების შესაბამისად ელექტრონები ქმნიან სისტემას, რომელიც აერთიანებს მეთანის მოლეკულაში შემავალ ხუთივე ატომს. $\psi_1 - \psi_4$ ორბიტალები, რომლებსაც დელოკალიზებული ხასიათი აქვს, ცნობილია კანონიკური ფუნქციების სახელწოდებით.

გარკვეული თებერაციების შესრულებით, რომლებსაც აქ არ ვიხილავთ, შეიძლება კანონიკური ორბიტალებიდან გადავიღოთ ცალკეულ C—H ბმებში ლოკალიზებულ ორბიტალებზე:

$$\psi_1(\text{ლ}) = \frac{a}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) + b1sH_1$$

$$\psi_2(\text{ლ}) = \frac{a}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) + b1sH_2$$

$$\psi_3(\text{ლ}) = \frac{a}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) + b1sH_3$$

$$\psi_4(\text{ლ}) = \frac{a}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) + b1sH_4$$

მოცემულ განტოლებებში პირველი წევრი წარმოადგენს $\frac{a}{2}$ კოეფიციენტის ნამრავლს $2s$ და $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ფუნქციებიდან შედგენილ კომბინაციებზე, რომლებიც გამოსახავენ ტეტრაედრულ ჰიბრიდულ-ტალღურ ფუნქციებს.

ლოკალიზებულ-ტალღური ფუნქციების გამოყენების საფუძველზე შეიძლება გავიგოთ მოლეკულაში თვისებების ადითივობა და მათი გადატანის (ტრანსფერაბელობის) შესაძლებლობა ერთი მოლეკულიდან სხვა მონათესავე მოლეკულებზე.

5. 4. 11. ორბიტალების ტრანსფერაბელობა

მოლეკულების აგებულების თეორიისათვის განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ორბიტალების (ტალღური ფუნქციების) ტრანსფე-

რახელობას, ე. ი. ერთი მოლეკულიდან მეორეზე მათი მაჩვენებლების გადატანის შესაძლებლობას.

უნდა აღინიშნოს, რომ გარკვეული ქიმიური ბმის შესაბამისი ორბიტალის ტრანსფერაბელობა შეიძლება იყოს მკვეთრად განსაკუთრებული. სათანადო გამოთვლებით არის დადგინებული, რომ ბორწყალბადებში, სადაც ვხვდებით B—H, B—H—B და B—B ტიპის ქიმიურ ბმებს, პირველი ორი პრაქტიკულად ტრანსფერაბელურია. ხოლო უნდა აღინიშნოს, რომ B—B ბმის ტალღური ფუნქციის მნიშვნელობის გადატანა ერთი მოლეკულიდან მეორეში იძლევა დიდ განსხვავებას ნამდვილ და გამოთვლილ ელექტრონულ სიმკვრივეებს შორის.

ორბიტალების ტრანსფერაბელობის თვისებას განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს რთული მოლეკულების აგებულების შესასწავლად.

5. 4. 12. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი σ -ელექტრონული სისტემებისათვის

ჩვენ აღვნიშნეთ, რომ ჰიუკელის მეთოდი ძირითადად გამოყენებულია შეუღლებული ქიმიური ბმების მქონე მოლეკულების დასახასიათებლად. ამ შემთხვევაში მიღებულია დაშვება მოლეკულური ელექტრონების σ - და π -ელექტრონულ სისტემებად დაყოფის შესახებ. ჰიუკელის მიერ მოცემული მიდგომის გარკვეულ განვითარებას წარმოადგენს ის მეთოდები, რომლებიც ემსახურება მოლეკულის σ -ელექტრონული სისტემების დასახასიათებას. ამ შორივ, საყურადღებოა, ჯ. დელ რეს და რ. პოფმანის მიერ მოცემული მიახლოებანი.

დელ რეს მეთოდი

იტალიელმა მეცნიერმა ჯუზეპე დელ რეს 1958 წ. გამოაქვეყნა შრომა, სადაც მოცემულია σ -ელექტრონული სისტემებისა და მოლეკულურ-ორბიტალური მეთოდის აღწერა. დელ რეს მიდგომას კიდევ უწოდებენ ინდუქტიური პარამეტრების მეთოდს. აქ ატომების ურთიერთგავლენა აღრიცხულია χ ტიპის ინდუქტიური პარამეტრებით.

χ -სადაღეში s ინდუქსი ეკუთვნის $r-s$ ქიმიურ ბმაში r -ს მეზობელ ატომს, რომელიც ახდენს გავლენას (ინდუქციას) ამ ატომზე.

ინდუქტიური პარამეტრების მეთოდი, ძირითადად, მოკლებულია ატომებზე σ -ელექტრონული მუხტების Q_r და სისტემის σ -ელექტრონული ენერჯიის გამოსათვლელად.

მოკლედ განვიხილოთ დელ რეს მიერ განვითარებული მეთოდის ძირითადი მომენტები. $r-s$ კიმიური ბმის ტალღური ფუნქცია ψ_{rs} მოვადგინოთ შემდეგნაირად:

$$\psi_{rs} = c_r^* \chi_r + c_s^* \chi_s \quad (5.146)$$

χ_r და χ_s ატომურ-ტალღური ფუნქციების ორთოგონალობის გამო,

$$(c_r^*)^2 + (c_s^*)^2 = 1 \quad (5.147)$$

(5.146) ტალღური ფუნქციის საფუძველზე შეიძლება მივიღოთ დეტერმინანტი, რომელშიც შედის ერთელექტრონიანი ეფექტური ჰამილტონიანის მატრიცული ელემენტები, რომელთა გამოსახვა შეიძლება α_r კულონური და β_{rs} რეზონანსული ინტეგრალებით:

$$\alpha_r = \alpha + \beta_r \beta \quad (5.148)$$

$$\beta_{rs} = \varepsilon_{rs} \beta \quad (5.149)$$

ამ განტოლებებში α და β სტანდარტული კულონური და რეზონანსული ინტეგრალებია. α_r კულონური ინტეგრალის პარამეტრი β_r მიიღება შემდეგი განტოლებათა სისტემის ამოხსნით:

$$\beta_r = \beta_r^0 + \sum_{r \neq s} \gamma_r^s \beta_s \quad (5.150)$$

(5.150) განტოლებაში შეჯამება ვრცელდება ყველა ატომზე, რომელიც დაკავშირებულია r ატომთან. β_r^0 , γ_r^s და ε_{rs} პარამეტრები, ჩვეულებრივად, განსაზღვრულია გამოსავალი მოლეკულების დიპოლური მომენტების საფუძველზე. მათი გამოყენების საშუალებით შეიძლება სხვა მოლეკულების დიპოლური მომენტების განსაზღვრა 0,2 D სიზუსტით. β_r^0 სიდიდე ნახშირწყალბადებისათვის აგრეთვე შეიძლება განესაზღვროთ ფორმულით:

$$\beta_r^0 = \frac{x_i - x_n}{x_n}, \quad (5.151)$$

სადაც x_i და x_n წარმოადგენს ნახშირბადისა და წყალბადის ატომების ელექტროუარყოფითობის სიდიდეებს ი. მალიკენის მიხედვით.

r — s ქიმიური ბმის ენერჯია გამოისახება ჩვენთვის ნაცნობი ტიპის ფორმულით:

$$E_{rs}(\pm) = \alpha + \lambda_{rs}(\pm)\beta, \quad (5.152)$$

სადაც $\lambda_{rs}(\pm)$ არის ამოცანის შესაბამისი დეტერმინანტის უწყვეტი ნაწილობრივი მუხტი q_r^{\pm} ატომზე, რომელიც ინდუცირებულია s მეზობელი ატომის მიერ, გამოისახება განტოლებით:

$$q_r^{\pm} = 1 - 2(c_r^{\pm})^2 \quad (5.153)$$

q_r^{\pm} შეიძლება აგრეთვე გამოისახოს

$$Q_r^{\pm} - Q_s^{\pm} = \frac{\delta_s - \delta_r}{2\varepsilon_{rs}} \quad (5.154)$$

სიდიდეების საშუალებით:

$$q_r^{\pm} = Q_s^{\pm} / \sqrt{1 + (Q_r^{\pm})^2} \quad (5.155)$$

სრული მუხტი r ატომზე უდრის

$$Q_r = \sum q_r^{\pm} \quad (5.156)$$

პარამეტრები, რომლებიც გამოყენებულია ჯ. დელ რეს მიერ ზოგიერთი ბმისათვის. მოცემულია 5.08 ცხრილში.

ცხრილი 5.08

ქიმი. ბმა	C—H	C—C	C—N	C—O	C—F	NH	OH	C—Cl
ε_{rs}	1	1	1	0,95	0,85	0,45	0,45	0,65
γ_r^{\pm}	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4
γ_s^{\pm}	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4
δ_r^{\pm}	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,24	0,40	0,07
δ_s^{\pm}	0,00	0,07	0,24	0,40	0,57	0,00	0,00	0,35

დელ რემ თავისი მეთოდის საფუძველზე გამოითვალა ზოგიერთი მოლეკულის დიპოლური მომენტი. ეს შედეგები მოცემულია 5.09 ცხრილში. ვარსკვლავით აღნიშნული მოლეკულების საფუძველზე გამოთვლილია დელ რეს მეთოდში გამოყენებული პარამეტრები.

დელ რეს მეთოდი გამოიყენეს ნიტროალკანების დიპოლური მომენტების გამოთვლისათვის. პარამეტრების განსაზღვრისათვის აიღეს ნიტ-

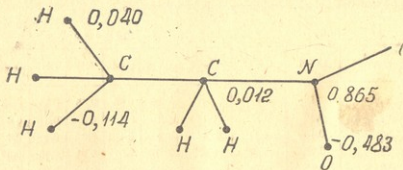
რომეთანის მოლეკულა. ბორისოვასა და ბოკაჩეევს (1970) თანამედ, აღნიშნული მეთოდის სიზუსტის შეფასებისას ირკვევა, რომ ცდომილება დიპოლური მომენტის განსაზღვრაში უდრის დაახლოებით $\pm 0,1$ დ.ე.

გ. გ. კრუგლაკი, ვ. ა. დადიუშა, ლ. მ. პოდოლსკაია

დიპოლური მომენტები: * ექსპერიმენტი (a), გამოთვლა (b)

მოლეკულა	a	b	მოლეკულა	a	b
NH_3^*	1,5	1,3	H_2O^*	1,8	1,9
CH_3NH_2^*	1,3	1,3	CH_3OH^*	1,7	1,7
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	0,99	0,85—1,34	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	1,7	1,7
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1,0	0,9	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	1,7	1,7
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,6	0,6	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}$	1,3	1,4

ნიტრომეთანის მოლეკულისათვის დამახასიათებელია მუხტების შემდეგი განაწილება:



ამ მოდელის შესაბამისად, გამოთვლილი დიპოლური მომენტი $\mu_{\text{გაა}} = -3,50D$ და გაზომილი მომენტი უდრის $2,41D$.

დელ რეს მეთოდი გამოიყენეს ბიოლოგიური სისტემისათვის მნიშვნელოვანი მოლეკულების დასახასიათებლად. ამ შედეგებს შეიძლება გავვეცნოთ ლიტერატურაში.

ი. ა. კრუგლაკის და მისი თანამშრომლების მიერ (იხ. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Буряевич, Л. М. Подольская,

Г. И. Каган, „Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, „Наукова Думка“, Киев, 1969 г., გვ. 99—108) შემნილია პროგრამები „სიგმა“ და „კულონი“ დელ რეს მეთოდით ატომებზე მუხტებისა და წერტილოვანი სისტემის ენერჯის ელექტრონული მანქანებზე გამოსათვლელად.

ბიბლიოციტა

პიუკელის გავართობული მეთოდი

ეს მეთოდი მოწოდებული იყო რ. ჰოფმანის მიერ 1963 წ. მეთოდში გამოყენებულია ვალენტური მიახლოება, ე. ი. მხედველობაში მიღებულია მხოლოდ ვალენტური ელექტრონების ურთიერთქმედება. ამასთან, აღრიცხული არ არის ელექტრონებს შორის განზიდვა.

ჰოფმანის მეთოდით მოლეკულის ენერჯის დასადგენად უნდა ამოვსნათ შემდეგი განტოლებათა სისტემა

$$\sum_{\mu} c_{\mu\alpha} (H_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}) = 0 \quad (5.157)$$

და დეტერმინანტი

$$| H_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu} | = 0 \quad (5.158)$$

ფექტური ერთელექტრონიანი ჰამილტონიანი $H_{\mu\nu}$ აღრიცხავს ელექტრონების კინეტიკურ ენერჯისა და აგრეთვე ელექტრონებზე ჩონჩხის ელექტროსტატიკური ველის მოქმედებას.

(5.158) განტოლებაში შემაველი $H_{\mu\mu}$ და $H_{\nu\nu}$ სიდიდეები არ გამოითვლება. ეს სიდიდეები წარმოადგენს ემპირულ პარამეტრებს.

$H_{\mu\mu}$ -ს ღებულობენ უარყოფითი ნიშნით ვალენტურ მდგომარეობაში მყოფი ატომის იონიზაციის პოტენციალის ტოლად. ასე, მაგალითად, წყალბადისა და ნახშირბადის ატომებისათვის ეს სიდიდეები ტოლია:

$$H_{\mu\mu}(1sH) = -313,6 \text{ კკალ. მოლი}^{-1} = -1312,1 \text{ კჯოული. მოლი}^{-1}$$

$$H_{\mu\mu}(2sC) = -493,5 \text{ კკალ. მოლი}^{-1} = -2064,8 \text{ კჯოული. მოლი}^{-1}$$

$$H_{\mu\mu}(2pC) = -262,9 \text{ კკალ. მოლი}^{-1} = -1100,0 \text{ კჯოული. მოლი}^{-1}$$

არადიაგონალური $H_{\mu\nu}$ ელემენტების განსაზღვრისათვის მოცემულია სხვადასხვა ფორმულები. ერთ-ერთი ხშირად გამოყენებული განტოლება ეკუთვნის ვოლფსბერგს და ჰელმჰოლცს:

$$H_{\mu\nu} = 0,5K[H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}]S_{\mu\nu}$$

(5.159)

აქ K მუდმივი სიდიდეა, რომელიც მიღებულია $\sim 1,3-1,75$ ტოლად;

$S_{\mu\nu}$ —გადაფარვის ინტეგრალი.

$S_{\mu\nu}$ —გადაფარვის ინტეგრალი გამოითვლება ჯ. სტრუტონის ფუნქციების გამოყენებით, რეალური მანძილების მხედველობაში მიღებით. მოლეკულის ენერგია უდრის ცალკეულ ენერგეტიკულ დონეთა ჯამს:

$$E = \sum \epsilon_i.$$

რ. ჰოფმანის მეთოდი შედარებით კარგ შედეგებს იძლევა არაპოლარული ან სუსტად პოლარული მოლეკულებისათვის. ეს განსაკუთრებით ეხება მოლეკულების სხვადასხვა კონფორმაციების დახასიათებას. ასე, მაგალითად, ეთანისა და მისი ანალოგების დახასიათებას მიღებულია გომ (ცის) ფორმის უპირატესობა ტრანს-ფორმასთან შედარებით, რაც უპასუხებს ექსპერიმენტის მონაცემებს. ამ მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელი გახდა ქიმიური ბმის დახასიათება ე. წ. მეტალოცენებში, სადაც მეტალის ატომი ორ ციკლოპენტადიენილიან რგოლებს შორისაა მოთავსებული.

რ. ჰოფმანის მეთოდის გამოყენება წყლის მოლეკულის გეომეტრიის დახასიათებასათვის არასწორ შედეგს იძლევა. HOH კუთხე მიღებულია 140° ტოლად, მაშინ, როდესაც ექსპერიმენტული სიდიდე უდრის $104,5^\circ$. ასეთი მდგომარეობა მოულოდნელი არ არის, რადგანაც რ. ჰოფმანის მეთოდი სარწმუნო შედეგებს იძლევა მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ატომების ელექტროუარყოფითობის სიდიდეების სხვაობა არ აღემატება 1,4 (აქ გამოყენებულია ლ. პოლინგის ერთეულები). ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ რ. ჰოფმანის მეთოდი, თავისი შედარებითი სიმარტივის გამო, შეიძლება გამოვიყენოთ დიდი ზომის მოლეკულების დახასიათებისათვის. გარდა ამისა, საჭიროა გვახსოვდეს, რომ ამ მეთოდის გამოყენებისას არ არის აუცილებელი ელექტრონების σ, π —დაყოფის მიახლოების გამოყენება. შევნიშნავთ, რომ ეს მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც π , ისე σ -ელექტრონებისათვის. უფრო ხშირად, მას იყენებენ σ -ელექტრონიანი მოლეკულებისათვის.

განვიხილოთ ჰოფმანის მეთოდის გამოყენება ეთილენის მოლეკულის დახასიათებისათვის. ამ მოლეკულის შესაბამის დეტერმინანტს აქვს ჩვენთვის ცნობილი სახე:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0$$



H_{11} უნდა გავუტოლოთ ნახშირბადის ატომის იონიზაციის პოტენციალი ციკლს, რომელიც უდრის—1100 კჯოული. მოლი⁻¹. დადგინდა, რომ K სადიდე (5.159) განტოლებაში უდრის 1,3. არაორთოგონალობის ინტეგრალის გამოთვლის საფუძველზე მივიღებთ $S_{\pi} = 0,28$, მანძილი ნახშირბადის ატომებს შორის უდრის 1,33 Å.

დეტერმინანტის ელემენტები

$$H_{12} = H_{21} = 0,5 \cdot 1,3 \cdot 0,28 (-1100 - 1100) \text{ კჯოული. მოლი}^{-1} = -400 \text{ კჯოული. მოლი}^{-1}.$$

აქედან შეიძლება გამოვთვალოთ ენერგეტიკული დონეები:

$$E_1 = -1100 + (-400) = -1500 \text{ კჯოული. მოლი}^{-1}$$

და

$$E_2 = -1100 - (-400) = -700 \text{ კჯოული. მოლი}^{-1}$$

ენერგეტიკულ დონეთა სხვაობა უდრის

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -700 - (-1500) \text{ კჯოული. მოლი}^{-1} = 800 \text{ კჯოული. მოლი}^{-1}$$

ΔE -ს მიხედვით შეიძლება შევადგასოთ ეთილენისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის მდებარეობა. ზემოხსენებულთან დაკავშირებით გავიხსენოთ, რომ ენერგიების შუალედი $10^5 - 10^7$ კჯოული. მოლი⁻¹ ფარგლებში შეესაბამება სპექტრის ინტერვალს მოთავსებულს ხილულ და ულტრაიისფერ უბნებს შორის. აქედან ჩანს, რომ ეთილენის შთანთქმის ზოლი ($\Delta E = 8 \cdot 10^5$ კჯოული. მოლი⁻¹) უნდა მოთავსდეს სწორედ ამ უბანში.

ი. კრუგლიაკისა და მისი თანამშრომლების ზემოთ მითითებულ წიგნში მოცემულია პროგრამა ელექტრონულ გამომთვლელ მანქანებზე ჰოფმანის მეთოდით მოლეკულების ელექტრონული აგებულების გამოთვლისათვის. კერძოდ, მოცემულია დაწვრილებითი ანგარიში ეთილენის მოლეკულისათვის. ამ შემთხვევაში ბაზისურ-ტალღურ ფუნქციებად აღებულია სლეტერის ატომურ-ტალღური ფუნქციები: წყალბადის ატომებისათვის $1s$, და ნახშირბადის ატომებისათვის $2s$ და $2p$. ბაზისური

ორბიტალების იონიზაციური პოტენციალების მნიშვნელობებზე მოღ-
ბულია შემდეგი სიდიდეები: $I(H1s) = 13,6$ ე. ვ. მოლი⁻¹, $I(C2s) = 21,4$ ე. ვ. მოლი⁻¹, $I(C2p) = 11,4$ ე. ვ. მოლი⁻¹.

5. 4. 13. პარიზერის, პარისა და პოპლის (პპპ) მეთოდი

პპპ მეთოდი მოწოდებულია ორმოცდაათიან წლებში და ითვლება ერთ-ერთ უზუსტეს ნახევრად ემპირულ მეთოდად. ჩვენ განვიხილავთ მის შემოკლებულ დახასიათებას, რომელიც მოცემულია მინკინის, სიმკინისა და მინიავეის წიგნში.

პირველ რიგში, უნდა აღვნიშნოთ, რომ პპპ მეთოდი ემყარება გამარტივებულ მოლეკულური ორბიტალების რუტაანის თეორიას, სადაც მოლეკულის ენერჯის გამოსათვლელი განტოლების პარამეტრები აღებულია ექსპერიმენტიდან.

ცნობილია, რომ რუტაანის განტოლება გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\sum_{\nu=1}^N C_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}) = 0$$

$$\mu = 1, 2, 3, \dots$$

$F_{\mu\nu}$ -ით არის აღნიშნული ფოკის მატრიცული ელემენტები, რომლებიც გარკვეული მიახლოების ფარგლებში შეიძლება გამოვსახოთ განტოლებებით:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} (P_{\nu\nu} - Z_{\nu}) \gamma_{\mu\nu} \quad (5.161)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (5.162)$$

განტოლებებში შემავალ სიდიდეებს აქვს შემდეგი მნიშვნელობები: $U_{\mu\mu}$ ატომის პირველი იონიზაციური პოტენციალია, $\beta_{\mu\nu}$ —რეზონანსული ინტეგრალი, $P_{\mu\mu}$, $P_{\mu\nu}$ —ბმის რიგები, $S_{\mu\nu}$ —არაორთოგონალობის ინტეგრალი, $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$. Z_{ν} —ატომის მუხტი, $\gamma_{\mu\mu}$ და $\gamma_{\mu\nu}$ —ელექტრონებს შორის განზიდვის ინტეგრალები.

როგორც ცნობილია, ატომის იონიზაციური პოტენციალი დამოკი-

ღებულის მის ვალენტურ მდგომარეობაზე. ზოგიერთი მონაცემი ამ სიდიდეებზე და ელექტრონისადმი სწრაფების შესახებ მეცემულია ცხრილში.

ცხრილი 5.161

იონიზაციური პოტენციალები და სწრაფვა ელექტრონისადმი

ატომი	იონიზაციური პოტენციალი ელექტრონ-ვოლტებით	სწრაფვა ელექტრონ-სადმი ელექტრონ-ვოლტებით
C	11,16(11,42)	0,03(0,58)
N	14,12(13,83)	1,78(0,85)
O	17,70(17,28)	2,47(2,70)

ცხრილში აღებულია მონაცემები მონკინის, სიმკინისა და მინიაევის წიგნიდან. ფრჩხილებში მოყვანილი სიდიდეები მოცემულია Cumper-ის წიგნში.

(5.161) განტოლებაში შემოდის p -ელექტრონების განზიდვის ერთცენტრიანი ინტეგრალის სიდიდე

$$\gamma_{\mu\mu} = \iint \chi_{\mu}^2(1) r_{12}^{-1} \chi_{\mu}^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5.163)$$

შეიძლება იმის დასაბუთება, რომ $\chi_{\mu\mu}$ -ს შეფასება კარგად არის გამოსახული შემდეგი ფორმულით:

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad (5.164)$$

ე. ი. $\gamma_{\mu\mu}$ წარმოდგენილია, როგორც სხვაობა იონიზაციური პოტენციალის (I_{μ}) და ელექტრონისადმი სწრაფვის (A_{μ}) სიდიდეებს შორის.

უნდა შეფასდეს აგრეთვე ორცენტრიანი კულონური ინტეგრალი $\gamma_{\mu\nu}$. აქ გამოყენებულია პარამეტრიზაციის რამდენიმე მიდგომა.

კერძოდ, იაპონელები: მატაჯა და ნიშიმოტო გეთავაზობენ $\gamma_{\mu\nu}$ სიდიდის შემდეგ გამოსახულებას:

ონოს წინადადებით $\gamma_{\mu\nu}$ უნდა შეფასდეს ფორმულით

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{(r_{\mu\nu}^2 + a_{\mu\nu}^2)^{1/2}}$$



ქართული მეცნიერებათა აკადემია (1967)

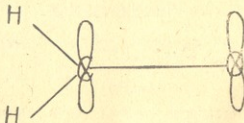
რეზონანსული ინტეგრალის $\beta_{\mu\nu}$ დადგენისათვის აგრეთვე მოცემულია რამდენიმე განტოლება. ჩვენ მოვიყვანთ ერთ-ერთ მათგანს, რომელიც ხშირად გამოიყენებული.

$$\beta_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (5.168)$$

აქ $S_{\mu\nu}$ არის არაორთოგონალობის ინტეგრალი და $K_{\mu\nu}$ მუდმივი კოეფიციენტი.

333 მეთოდი შეიძლება გამოვიყენოთ მოლეკულების სხვადასხვა თვისებების აღსაწერად. ეს მონაცემები მოცემულია ლიტერატურაში. მაგალითისათვის ჩვენ განვიხილავთ ფორმალდეჰიდის მოლეკულის გამოთვლას მხოლოდ p -ელექტრონების ურთიერთქმედების მხედველობაში მიღებით.

თუ დავაკვირდებით, ფორმალდეჰიდის მოლეკულის ფორმულას შევამჩნევთ, რომ ქიმიური ბმა ნახშირბადისა და ჟანგბადის ატომებს



შორის წარმოადგენს σ - და π - ბმების ჯამს. მიღებულ მიახლოებაში უნდა განვიხილოთ ორელექტრონიანი ამოცანა, რომლისთვისაც დეტერმინანტი იქნება მეორე ხარისხის.

თუ გავითვალისწინებთ ფორმალდეჰიდში რეალურ მანძილს ნახშირბადისა და ჟანგბადის ატომებს შორის, მაშინ კულონური ინტეგრალი γ_{12} ტოლი იქნება 8,583 ე. ვ. და რეზონანსული ინტეგრალი $\beta_{12} = -2,16$ ე. ვ. ნახშირბადისა და ჟანგბადის იონიზაციური პოტენციალებია $-11,16$ ე. ვ. და $-17,70$ ე. ვ. და სწრაფვები ელექტრონის მიმართ შესაბამისად 0,03 ე. ვ. და 2,47 ე. ვ.

განვიხილოთ ნულოვანი მიხლოების გამოთვლა. ამისათვის, ვველო
 P სიდიდე მივიჩნიოთ ერთს ტოლად

$$P_{11} = P_{22} = P_{12} = 1$$

აქედან ნახშირბადის ატომის შესაბამისი ფოკის მატრიცული ვექტორ-
 მენტისათვის გვექნება

$$F_{11} = I_1 + \frac{1}{2} P_{11} \gamma_{11} + (P_{22} - Z_2) \gamma_{12} =$$

$$= -11,16 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 11,13 = -5,595 \text{ ე. ვ.}$$

მესამე წვერი F_{11} -ის ვანტოლებაში უდრის ნულს, რადგანაც $P_{22} = 1$
 და $Z_2 = 1$.

$$F_{12} = \beta_{12} - \frac{1}{2} P_{12} \gamma_{12} = -2,16 - \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 8,583 =$$

$$= -6,4515 \text{ ე. ვ.}$$

ჟანგბადის ატომისათვის:

$$F_{22} = I_2 + \frac{1}{2} P_{22} \gamma_{22} = -17,70 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 15,227 =$$

$$= -10,0835 \text{ ე. ვ.}$$

მიღებული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება შევადგინოთ ენერ-
 გიის გამოსათვლელი შემდეგი დეტერმინანტი:

$$\begin{vmatrix} -5,590 - \varepsilon & -6,4515 \\ -6,4515 & -10,0835 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5.169)$$

აქედან მივიღებთ ენერჯიის მიმართ მეორე რივის განტოლებას

$$\varepsilon^2 + 15,6785\varepsilon + 14,7953 = 0$$

$$\varepsilon_1 = -14,67 \text{ ე. ვ.}; \quad \varepsilon_2 = -1,0086 \text{ ე. ვ.}$$

ახლა მოვძებნოთ C_{11} და C_{12} კოეფიციენტების მნიშვნელობები.
 ამისათვის გამოვიყენოთ განტოლებები, რომლის საფუძველზე აგებულ-
 ლია (5.169) დეტერმინანტი და, აგრეთვე, ჩვენთვის კარგად ცნობილი
 განტოლებები:

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1 \text{ და } c_{21}^2 + c_{22}^2 = 1.$$

ასეთი გამოთვლებით დავადგენთ, რომ

$$c_{11} = c_{22} = 0,5794; \quad c_{12} = c_{21} = 0,8150.$$

აქედან შეიძლება გამოვთვალოთ დაზუსტებული P სიდიდეები (სიმკვრივის მატრიცები):

$$P_{11} = 2 \cdot 0,5794 \cdot 0,5794 = 0,6714;$$

$$P_{12} = 2 \cdot 0,5794 \cdot 0,8150 = 0,9444;$$

$$P_{22} = 2 \cdot 0,8150 \cdot 0,8150 = 1,3286.$$

ახალი P სიდიდეების საფუძველზე შეიძლება მოვებნოთ დაზუსტებული F მატრიცული ელემენტები. სათანადო გამოთვლების ჩატარებით მივიღებთ:

$$F_{11} = -4,6033 \text{ ე. ვ.};$$

$$F_{12} = -6,2129 \text{ ე. ვ.};$$

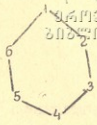
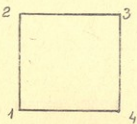
$$F_{22} = -10,4021 \text{ ე. ვ.}$$

მიღებული F სიდიდეების საფუძველზე შეიძლება ავაგოთ დეტერმინანტი, რომლის ამოხსნით მივიღებთ დაზუსტებულ ენერგიებს, შემდეგ დაზუსტებულ c კოეფიციენტებს და F სიდიდეებს. ასეთი იტერაციის (თვითშეთანხმების) პროცესი ვრძელდება მანამდე, სანამ მაქსიმალური სხვაობა P -ს ორი მომდევნო იტერაციის შედეგს შორის $[(\Delta P_{\mu\nu})_{max}]$ არ მიაღწევს გარკვეულ მცირე სიდიდეს. ასე, მაგალითად, ფორმალდებიდისათვის მეცხრე იტერაციის დროს $[(\Delta P_{\mu\nu})_{max}] = 0,0001$, რაც საესებით საკმარის სიზუსტეს წარმოადგენს.

ამოცანები

5.01. შეადგინეთ დეტერმინანტი კვადრატული ციკლოპენტადიონის ზოლოლოლისათვის.

5.03. გამოთვალეთ ბმის რიგი P_{34} ბენზოლისათვის. *ვერსული* გუ-
 ცემულია მოლეკულაში ნააშირბადის ატომების დანომვრით.



ვერსული
ბიბლიოტეკა

ცაკობეტაღინისა და ბენზოლის მოლეკულების სქემები.

5.04. გამოთვალეთ მუხტი აზოტის ატომზე პირიდინის მოლეკუ-
 ლაში. ისარგებლეთ დაკავებული ენერგეტიკული დონეების შესაბამისი
 ტალღური ფუნქციებით.

თ ა ვ ი VI

მოლეკულაჲს სივარტია და ჯგუფთა თაორიის
კლასიფიკაცია

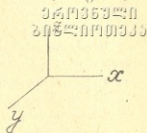
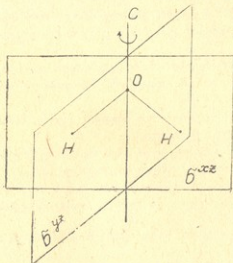
6. 1. სივარტიის რაარაჲთეჲ

ცნობილია, რომ ზოგიერთ მატერიალურ სხეულს აქვს გეომეტრიული სისწორე ან ე. წ. სიმეტრია. ჩვენ აღრე აღვნიშნეთ, რომ ატომური ორბიტალებიდან მოლეკულური ორბიტალების მიღების შესაძლებლობა დამოკიდებულია ატომური ორბიტალების სიმეტრიაზე. ამ ანოცანის გადაწყვეტაში მნიშვნელობა ენიჭება ჯგუფთა თეორიის გამოყენებას.

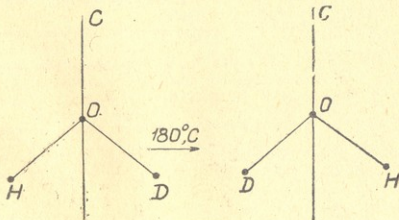
პირველ რიგში, განვიხილოთ მოლეკულების სიმეტრიის დახასიათება. საერთოდ, სიმეტრიის ოპერაციად მიჩნეულია მოლეკულაზე ისეთი მოქმედება, რომლის დროს მასში შემავალი ატომური ბირთვების განლაგება არ იცვლება. ასე, მაგალითად, თუ წყლის მოლეკულას მოვაბრუნებთ ღერძის ირგვლივ 180° -ით (იხ. ნახაზი 6.01), მაშინ მისი ბირთვები დაიკავენ ისეთივე პოზიციას, როგორც მობრუნებამდერასაკვირველია, აქ მხედველობაშია მიღებული, რომ წყალბადის ატომები (ბირთვები) ერთმანეთისაგან არ განსხვავდება. ასეთი ოპერაციის ჩატარება გამორიცხულია H_2O მოლეკულისათვის, სადაც ჩვეულებრივი და მძიმე წყალბადის ატომები შედიან წყლის მოლეკულის შემადგენლობაში (ნახ. 6.02).

ზემოხსენებულთან დაკავშირებით უნდა აღვნიშნოთ, რომ მოლეკულაში შემავალი ერთნაირი ატომები შეიძლება დავყოთ ეკვივალენტურ და არაეკვივალენტურ ატომებად. პირველი მათგანი შეიძლება გავცვალოთ ერთიმეორეზე სიმეტრიის ოპერაციების საშუალებით, რომლებიც დამახასიათებელია კონკრეტული მოლეკულისათვის. ეს შესაძლებლობა გამორიცხულია არაეკვივალენტური ატომებისათვის. ასე,

მაგალითად, წყალბადის ყველა ატომი H_2O , CH_4 , NH_3 , C_6H_6 მოლეკულებში წარმოადგენს კევივალენტურ ატომებს, მაშინ, როდესაც



ნახ. 6.01. წყლის მოლეკულის მობრუნება C ღერძის ირგვლივ 180° -ით აღინიშნება C_2 -ით. წყლის მოლეკულა ხასიათდება ორი არეკელის სიმბრტყით σ_{xz} და σ_{yz} .



ნახ. 6.02. HDO მოლეკულის მობრუნება C ღერძის ირგვლივ 180° -ით ვერ გადაიყვანს HDO მოლეკულას თანხედენილ მდგომარეობაში.

ხუთფტორიან ფოსფორში PF_5 ფტორის სამი ატომი წარმოადგენს გვი-
ვალენტური ატომების ერთ ნაკრებს და ფტორის დანარჩენი ორი
ატომი ქმნის განსხვავებული თვისებების მქონე ჯგუფს.

ზემოხსენებულიდან გამომდინარე შეიძლება აღვნიშნოთ, რომ მო-
ლეკულაზე სიმეტრიის ოპერაციების ჩატარებას მივყავართ მის ეკვივ-
ლენტურ კონფიგურაციამდე.

სიმეტრიის ოპერაციების ჩატარებისას მნიშვნელობა აქვს კოორდი-
ნატთა ღერძების შერჩევას. არსებობს რამდენიმე მითითება ღერძის
ორიენტაციის შესახებ:

1) თუ მოლეკულას აქვს მხოლოდ ერთი ბრუნვის ღერძი, მაშინ
ეს მიმართულება არის მიჩნეული z ღერძად.

2) იმ შემთხვევაში, როდესაც მოლეკულას აქვს რამდენიმე ბრუნ-
ვის ღერძი, მაშინ z ღერძად მიიჩნევენ უმაღლესი რიგის ღერძს.

3) თუ მოლეკულა ხასიათდება რამდენიმე მაღალი რიგის ბრუნვის
ღერძით, მაშინ z ღერძად მიჩნეულია ის ღერძი, რომელიც კვეთს
ბირთვების მაქსიმალურ რიცხვს.

x და y ღერძების მიმართულებები უნდა იყოს ერთმანეთის და z
ღერძის პერპენდიკულარული.

მოლეკულების სიმეტრიის განხილვის დროს უნდა განვასხვავოთ
სიმეტრიის ოპერაციები და სიმეტრიის ელემენტები. სიმეტრიის ელ-
ემენტებს წარმოადგენს სწორი ხაზი, წერტილი და სიბრტყე, რომლის
მიმართ ტარდება სიმეტრიის ოპერაციები.

შეიძლება ჩამოვთვალოთ შემდეგი ძირითადი სიმეტრიის ოპერა-
ციები:

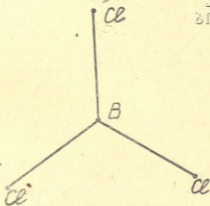
1) ი ვ ი ვ უ რ ი გ ა რ დ ა ქ მ ნ ა (ე. ი. ფაქტობრივად მოლეკულის
იმავე მდგომარეობაში დატოვება). ეს ოპერაცია აღინიშნება E -თი,

2) მ ო ლ ე კ უ ლ ის მ ო ბ რ უ ნ ე ბ ა ს ი მ ე ტ რ ი ის ღ ე რ ძ ის
ი რ გ ვ ლ ი ვ. თუ მობრუნებას აქვს ადგილი $\frac{2\pi}{n}$ კუთხით და მოლე-

კულაში შემავალი ატომების სივრცული განლაგება არ იცვლება, მა-
შინ საკმე გვაქვს n -ური რიგის ბრუნვით ღერძთან. არჩევენ ვერტიკა-
ლურ z ღერძს.

ბრტყელი მოლეკულა BCl_3 ხასიათდება მესამე რიგის ღერძით, რომელიც ბორის ატომზე გადის და მოლეკულის სიბრტყის მართობულია (ნახ. 6.03). მოლეკულის 120° -ით მობრუნების დროს სიმეტრიის

მარჯვენა
ნიშნითაა



ნახ. 6. 03. სამკლორიანი ბორის ბრტყელი მოლეკულა ხასიათდება მესამე რიგის სიმეტრიის ვერტიკალური ღერძით, რომელიც მოლეკულის სიბრტყის მართობულია და გადის ბორის ატომზე.

ოპერაცია აღინიშნება C_3 . თუ მოლეკულას მოვაბრუნებთ $2 \times 120^\circ = 240^\circ$, მაშინ ოპერაცია აღინიშნება C_3^2 . ამ უკანასკნელი მოქმედების ეკვივალენტურია C^- ოპერაცია, რომელიც წარმოადგენს მოლეკულის ღერძის მიმართ 120° -ით მობრუნებას საათის ისრის საწინააღმდეგო მიმართულებით.

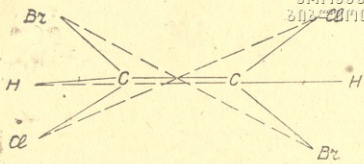
მოლეკულის უმაღლესი რიგის ბრუნვით ღერძი წარმოადგენს სისტემის მთავარ ბრუნვით ღერძს.

3) არ ეკვლა სიბრტყეში. სიმეტრიის სიბრტყე აღინიშნება σ ასოთი. არჩევენ ჰორიზონტალურ სიბრტყეს (σ_h), როდესაც ეს სიბრტყე სიმეტრიის (მთავარი) ღერძის მართობულია, σ_v —არეკვლა სიბრტყიდან, რომელიც გადის სიმეტრიის მთავარ ღერძზე. σ_d -თი აღინიშნება არეკვლა სიბრტყეში, რომელიც ყოფს კუთხეს, შედგენილს მთარე რიგის ღერძების მიერ. ეს ღერძები მდებარეობს სიბრტყეში, რომელიც მართობულია მთავარ ღერძთან.

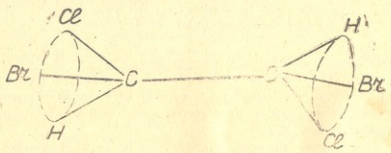
4) ინვერსია (შებრუნება) სიმეტრიის ცენტრის მი-

მართ. მოლეკულას აქვს სიმეტრიის ცენტრი, თუ ობიექტის სიმეტრიის ცენტრი წერტილის გადატანით (ცენტრის გავლით) მეორე მხარეზე არ

პერიფერული
პიქტორა



ნახ. 6.04. მოცემულია 1,2-დიბრომ-1,2-დიქლორეთანის მოლეკულა, რომელსაც გააჩნია მხოლოდ სიმეტრიის ცენტრი. ცენტრი მოთავსებულია C—C ბმის შუაში, ამ მოლეკულაში სიმეტრიის ოპერაციის წარმოადგენს ორი ერთნაირი ატომის ადგილების მიმოცვლა, რომლებიც ერთი და იმავე მანძილითაა დაშორებული სიმეტრიის ცენტრს.



ნახ. 6.05. ტრანს-ქლორბრომეთანის მოლეკულა, როგორც მაგალითი სარკისებურბრუნვითი სიმეტრიის S_2 გამოვლენისა. ზოგადად სიმეტრიის ეს ოპერაცია S_n გულისხმობს მოლეკულის რომელიმე ღერძის (არ არის აუცილებელი, რომ ეს იყოს სისტემის სიმეტრიის ღერძი) მიმართ $\frac{2\pi}{n}$ კუთხით მობრუნებას და შემდეგ არეკვლას რომელიმე ღერძის მიმართ პერპენდიკულარულ სიბრტვეში. არ არის აუცილებელი, რომ ეს იყოს მოლეკულის სიმეტრიის სიბრტვე.

აქვს ადგილი მის შეცვლას, ე. ი. მოლეკულური სისტემა ხასიათდება ინვერსიული სიმეტრიით იმ შემთხვევაში, როდესაც ის თანხვედრა

თავის თავს კოორდინატთა სათავეზე ყველა მისი წერტილის ინვერსიის დროს. ამ პირობებში კოორდინატები x, y, z იცვლება x', y', z' და $-z$ კოორდინატებზე. სიმეტრიის ცენტრით (აღნიშნება ლათინური ასოთი i -თი) ხასიათდება ბენზოლის, ვთილენისა და სხვა ქვეყნული ნივთიერებები. H_2O, CH_4, NH_3 მოლეკულებს სიმეტრიის ცენტრები არ აქვთ.

5) სარკისებური — ბრუნვითი ღერძი (აღნიშნება S_n -ით). მოლეკულას გააჩნია სარკისებურ-ბრუნვითი ღერძი, თუ მისი მობრუნებით n -ჯერ რიგის ღერძის მიმართ და შემდგომი პერიოდულ ტალღურ სიბრტყეში არეკვლით ობიექტი არ ვანიცდის რაიმე ცვლილებას (იხ. ნახ. 6.05).

6. 2. სიმეტრიის მათემატიკური აღწერა და კვლევა

იმის გამო, რომ მოლეკულის ენერგია დამოუკიდებელია სივრცეში მდებარეობაზე ადვილად შეიძლება გავიგოთ ჰამილტონიანის (სრული ენერგიის ოპერატორის) დამოუკიდებლობის თვისება სიმეტრიის ოპერაციებზე. აქედან ჩანს, რომ ნებისმიერი სიმეტრიის ოპერაცია უნდა იყოს კომუტატიური ჰამილტონის ოპერატორთან:

$$RH = HR \tag{6.01}$$

აქ R -ით აღნიშნულია მოლეკულისათვის დამახასიათებელი ნებისმიერი სიმეტრიის ოპერაცია.

განვიხილოთ როგორ მოქმედებს სიმეტრიის ოპერაციები ტალღურ ფუნქციებზე. დავწეროთ სისტემის ტალღური განტოლება ოპერატორული ფორმით:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \tag{6.02}$$

აქ ψ_i ენერგიის ოპერატორის (H) საკუთარი და ნორმირებული ტალღური ფუნქციაა. თუ განტოლების ორივე მხარეზე ვიმოქმედებთ სიმეტრიის ოპერატორით R -ით, მაშინ მივიღებთ:

$$RH\psi_i = RE_i\psi_i \tag{6.03}$$

$$HR\psi_i = E_iR\psi_i \tag{6.04}$$

უკანასკნელი გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ $R\psi_i$ აგრეთვე არის განხილული სისტემის საკუთარი ფუნქცია. ჩვენ აღვნიშნეთ,

რომ, თუ ψ_1 ნორმირებულია, მაშინ $R\psi_1$ გამოსახულებაც ნორმირებულია, რადგანაც სიმეტრიის ოპერაციის ჩატარებისას ფუნქციის მნიშვნელობა არ იცვლება. თუ ვაფიქსირებთ ზემოვანხელულის შემთხვევაში აღნიშნულ დაგწეროთ შემდეგი განტოლება:

$$R \cdot \psi_1 = \pm 1 \cdot \psi_1, \quad (6.05)$$

ე. ი. სიმეტრიის ოპერაციის ჩატარება უცვლელად ტოვებს ან შეცვლის ტალღურ ფუნქციას მხოლოდ ნიშანს.

ყურადღება უნდა მიექცეს იმ გარემოებას, რომ მოლეკულის ტალღური ფუნქცია გადმოგვცემს მის სკალარულ თვისებებს. აქედან გამომდინარე. ტალღურ ფუნქციას უნდა გააჩნდეს ისეთივე სიმეტრია, როგორც მოლეკულას. ეს ნიშნავს იმას, რომ მოლეკულისათვის დამახასიათებელი სიმეტრიის ოპერაციების შესრულების დროს ტალღური ფუნქცია უნდა გადავიდეს თავის თავში.

ჯგუფთა თეორიაში მტკიცდება ის, რომ სრული ენერგიის ოპერატორი—ჰამილტონიანი ინვარიანტულია კოორდინატთა წრფივი გადაქმნების დროს. თუ საწყისი სისტემა ხასიათდება x, y, z კოორდინატებით და ახალი სისტემა x', y', z' სილიდებებით, მაშინ ჰამილტონის ოპერატორი არ იცვლება:

$$H(x, y, z) = H(x', y', z') \quad (6.06)$$

6. 3. სიმეტრიის ავტორი

სიმეტრიის ოპერაციების ერთობლიობა ცნობილია სიმეტრიის ჯგუფის სახელწოდებით. ხშირად ამ ჯგუფებს უწოდებენ წერტილოვანს. სახელწოდება განპირობებულია იმით, რომ ჯგუფის სიმეტრიის ყველა ოპერაციას ახასიათებს ერთი მაინც გადაკვეთის წერტილი. ასეთი ჯგუფის ოპერაციებს აქვს შემდეგი თვისებები:

1) ორი ნებისმიერი ოპერაციების ნამრავლი AB (ნიშნავს მოლეკულაზე ჯერ B ოპერაციის ჩატარებას და შემდეგ A ოპერაციის შესრულებას) იძლევა ერთობლიობის მესამე ოპერაციას. ეს დებულება აგრეთვე ვრცელდება ორი ერთნაირი ოპერაციებისათვის.

2) სრულდება გამრავლების ასოცირების წესი, ე. ი.

$$(AB)C = A(BC) \quad (6.07)$$

3) ყოველ A ოპერაციას შეესაბამება შებრუნებული A^{-1} ოპერაცია და

$$A^{-1} \cdot A = E$$

(6.08)

ე. ი. თუ მოლეკულაზე შესრულდა ჯერ A ოპერაცია და შემდეგ მისი შებრუნებული ოპერაცია A^{-1} , მაშინ მოლეკულა რჩება უცვლელი და ეს ეკვივალენტურია იგივერი ოპერაციის შესრულების. უცვლელი გავითვალისწინოთ, რომ $A^{-1} \cdot A = A \cdot A^{-1}$. სიმეტრიის რაოდენობა ჯგუფში განსაზღვრავს მის რივს.

6. 4. სიმეტრიის ჯგუფის ოპერაციების გამრავლების ცხრილი

შემომოყვანილი დებულებების შესაბამისად, შეიძლება წარმოვადგინოთ H_2O მოლეკულის დამახასიათებელი C_{2v} ჯგუფის ოპერაციათა გამრავლების ცხრილი. პირველი მამრავლი წარმოდგენილია პირველი სტრიქონის და მეორე მამრავლი პირველი სვეტის ოპერაციების სახით.

ცხრილი 6.01.

C_{2v} ჯგუფის გამრავლების თანაფარდობები

	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
E	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
C_2^z	C_2^z	E	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}
σ_v^{xz}	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	E	C_2^z
σ_v^{yz}	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}	C_2^z	E

თუ სტრიქონის მეორე წევრს C_2^z გავამრავლებთ სვეტის მეორე წევრზე C_2^z (ე. ი. თუ ერთხელ მოვებრუნებთ მოლეკულას 180° -ით და ამის შემდეგ შევასრულებთ ასეთივე მობრუნებას), მაშინ მივიღებთ E წევრს (ე. ი. იგივერ გარდაქმნას) და ა შ.

ახლა განვიხილოთ C_{2v} ჯგუფის სიმეტრიის ოპერაციების მოქმედება P_x , P_y , P_z ორბიტალებზე. მივიჩნიოთ, რომ C_2 ღერძი ემთხვევა კოორდინატთა z ღერძს და σ_v^{xz} და σ_v^{yz} სიბრტყეები xz და yz სიბრტყეებს.

შეიძლება P ორბიტალების შემდეგნაირი გამოსახვა:

$$P_x = x \cdot f(r); P_y = y \cdot f(r); P_z = z \cdot f(r), \quad (6.09)$$

მაშინ ამ ორბიტალებზე C_{2v} სიმეტრიის ჯგუფის ოპერაციების მოქმედებით მივიღებთ შემდეგს:



C_{2v} ჯგუფის ოპერაციების მოქმედება P — უწყვეტობაზე

C_{2v} სიმეტრიის ჯგუფის ოპერაციები	საწყისი ფუნქციები P_x, P_y, P_z
E	$P_x \quad P_y \quad P_z$
C_2^z	$-P_x \quad -P_y \quad P_z$
σ_v^{xz}	$P_x \quad -P_y \quad P_z$
σ_v^{yz}	$-P_x \quad P_y \quad P_z$

ბუნებრივია, რომ E ოპერაციის ჩატარებით ყველა P —ორბიტალი უცვლელი რჩება. C_2^z ოპერაციის ჩატარებით (ბრუნვა z ღერძის გარშემო 180° -ით) $P_x = x \cdot f(r)$ და $P_y = y \cdot f(r)$ იცვლიან ნიშანს და P_z რჩება უცვლელი. σ_v^{xz} -ს მოქმედებით (xz სიბრტყიდან არეკვლით) იცვლება P_y -ის ნიშანი და ა. შ.

პარაგრაფის დასასრულს, 6.03 ცხრილში მოცემულია გავრცელებული სიმეტრიის ჯგუფები.

სიმეტრიის ჯგუფები

ჯგუფი	სიმეტრიის ოპერაციები	მაგალითი
C_1	E	$CHFCIBr$
C_2	E, C_2	H_2O_2
C_i	E, i	$ClFHC-CHFCl$
C_{2h}	E, σ	DOH
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma$	SO_2, H_2O
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma$	NH_3
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma$	HCl
C_{2h}	E, C_2, σ, i	ტრანს-დიქლორეთილენი
D_{2d}	$E, 3C_2, 2S_4, 2\sigma$	ალენი
D_{3d}	$E, 2C_3, 3C_2, i, 3\sigma$	ციკლოპექსანი
D_{2h}	$E, 3C_2, 3\sigma, i$	ეთილენი
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, 4\sigma, 2S_6$	BF_3
D_{6h}	$E, 2C_6, 7C_2, 7\sigma, 2C_3, 2S_6, i, 2S_6$	ბენზოლი
T_d	$E, 3C_2, 8C_3, 6\sigma, 6S_4$	CH_4
O_h	$E, 6C_4, 8C_3, 9S_4, 9C_2, 9\sigma, 8C_6, i$	ReF_6

ჩვენთვის ცნობილია, რომ სიმეტრიის ოპერაციებს წარმოადგენენ მობრუნებისა და არეკვლის გადაადგილებები. რაციებს შეიძლება აგრეთვე ვთქვოდით გარდაქმნები. ეს დავადასტურებთ. ვასაგებია, თუ განვიხილავთ მოლეკულის მობრუნებას გარკვეულ φ კუთხით z ღერძის ირგვლივ, რაც ეკვივალენტურია ძველი კოორდინატთა სისტემის (x_1, y_1, z_1) გარდაქმნისა ახალ სისტემაში (x_2, y_2, z_2) -აქედან გამომდინარე, წერტილი $M_1(x_1, y_1, z_1)$ ძველ სისტემაში გარდაიქმნება წერტილ $M_2(x_2, y_2, z_2)$ -ში ახალ სისტემაში. ახალი სისტემის კოორდინატები შემდეგნაირად იქნება გამოსახული ძველი სისტემისა და მობრუნების კუთხის ტრიგონომეტრიული ფუნქციების საშუალებით:

$$x_2 = x_1 \cos \varphi + y_1 \sin \varphi; \quad y_2 = -x_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi; \quad z_2 = z_1 \quad (6.10)$$

(6.10) თანადარღობები შეიძლება წარმოვადგინოთ ზოგადი სახითაც:

$$x_2 = \cos \varphi \cdot x_1 + \sin \varphi \cdot y_1 + 0 \cdot z_1 \quad (6.11)$$

$$y_2 = -\sin \varphi \cdot x_1 + \cos \varphi \cdot y_1 + 0 \cdot z_1 \quad (6.12)$$

$$z_2 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 1 \cdot z_1 \quad (6.13)$$

თუ გამოვიყენებთ კოეფიციენტებს x_1, y_1 და z_1 კოორდინატებთან, მაშინ შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახის გარდაქმნის მატრიცა:

$$\begin{vmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (6.14)$$

რომელიც გარდაქმნის

$$M_1(x_1, y_1, z_1) \rightarrow M_2(x_2, y_2, z_2).$$

არეკვლის ოპერაცია აგრეთვე შეიძლება გამოვსახოთ გარდაქმნის მატრიცის საშუალებით. ამისათვის განვიხილოთ წერტილის არეკვა xy სიბრტყეში, მაშინ ახალ და ძველ კოორდინატებს შორის იქნება შემდეგი თანადარღობები:

$$x_2 = x_1; \quad y_2 = y_1; \quad z_2 = -z_1 \quad (6.15)$$

$$x_2 = 1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1; \quad y_2 = 0 \cdot x_1 + 1 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1; \quad (6.15)$$

$$z_2 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 - 1 \cdot z_1$$

შესაბამის მატრიცას აქვს ასეთი სახე:

$$\left| \begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & \\ 0 & 1 & 0 & \\ 0 & 0 & -1 & \end{array} \right| \quad (6.16)$$

ინვერსიის ოპერაციის შესატყვის მატრიცას მივიღებთ, თუ განვიხილავთ ისეთ გარდაქმნას, რომლის დროსაც სიმეტრიის ცენტრი თანხვდება კოორდინატთა სათავეს.

ამ შემთხვევაში ახალი და ძველი სისტემების კოორდინატები ერთმანეთთან დაკავშირებული იქნება შემდეგნაირად:

$$x_2 = -x_1; \quad y_2 = -y_1; \quad z_2 = -z_1 \quad (6.17)$$

ინვერსიის შესაბამის მატრიცას ექნება შემდეგი სახე:

$$\left| \begin{array}{ccc|c} -1 & 0 & 0 & \\ 0 & -1 & 0 & \\ 0 & 0 & -1 & \end{array} \right| \quad (6.18)$$

ახლა შეიძლება განვიხილოთ ზოგადი შემთხვევა, როდესაც გვაქვს სისტემა, რომელიც უნდა დავახასიათოთ n კოორდინატით, მაშინ სისტემის გარდაქმნა შეიძლება შევასრულოთ n -ური რიგის მატრიცით:

$$\left| \begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} & \end{array} \right| \quad (6.19)$$

ერთი წერტილის (x_1, y_1, z_1) გარდაქმნა მეორე წერტილში (x_2, y_2, z_2) , სიმეტრიის ოპერაციების ჩატარების შედეგად, შეიძლება ზოგადად წარმოვადგინოთ განტოლებათა სისტემის საშუალებით:

$$x_2 = a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1$$

$$y_2 = a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1$$

$$z_2 = a_{31}x_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1$$



ქართული მეცნიერებათა
აკადემია (6.22)
ბიულეტენი

x_1 , y_1 და z_1 კოორდინატებთან მდგომი კოეფიციენტებისაგან შედგენილ მატრიცას ექნება შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad (6.23)$$

თუ მატრიცა შედგება ერთი სვეტისაგან, მაშინ იგი ვადმოგვევს ვექტორს აქედან გამომდინარე (6.20, 6.21, 6.22), განტოლებათა სისტემა შეიძლება ჩაეწეროს მატრიცული განტოლების სახითაც:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (6.24)$$

რაც გვლისხმობს იმას, რომ მატრიცის მოქმედებით (x_1 , y_1 , z_1) ვექტორი გარდაიქმნება (x_2 , y_2 , z_2) ვექტორად.

ვანხილული (6.24) მატრიცა ცნობილია სიმეტრიის ჯგუფის წარმოდგენის სახელწოდებით (x_1 , y_1 , z_1) ბაზისით.

მოცემული 6.02 ცხრილიდან მივიღებთ:

$$C_2^2 [P_x, P_y, P_z] = [-P_x, -P_y, P_z] \quad (6.25)$$

C_2^2 ოპერაციით მიღებული ვექტორი შეიძლება ჩაეწეროს შემდეგნაირად:

$$-P_x = -1 \cdot P_x + 0 \cdot P_y + 0 \cdot P_z \quad (6.26)$$

$$-P_y = 0 \cdot P_x - 1 \cdot P_y + 0 \cdot P_z \quad (6.27)$$

$$P_z = 0 \cdot P_x + 0 \cdot P_y + 1 \cdot P_z \quad (6.28)$$

აქედან ჩანს, რომ ოპერაციის მატრიცული წარმოდგენა P -ფუნქციების ბაზისში ტოლია

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$



ანალოგიურად შეიძლება შევადგინოთ სხვა მატრიცები — წარმოდგენები. ამ მატრიცების განზომილება განისაზღვრება ბაზისის განზომილებით. ზოგიერთ შემთხვევაში შეიძლება ბაზისის დაყვანა ნაკლები განზომილების მქონე ბაზისამდე. თუ შემდგომი დაყვანა შეუძლებელია, მაშინ ასეთ ბაზისებს უწოდებენ დაუყვანადს.

ზემოაღნიშნულთან ერთად განვიხილოთ ჯგუფებისა და მატრიცების ზოგიერთი თვისებები.

ჯგუფებს შორის შეიძლება განხორციელდეს ჰომომორფიზმი (ერთსახა შესაბამისობა). თუ სახეზეა ერთსახა შესაბამისობა, მაშინ ერთი ჯგუფის ელემენტების ნამრავს $G_1 G_2$ შეესაბამება მეორე ჯგუფის ელემენტების ნამრავლი $g_1 \cdot g_2$.

ზემოხსენებულთან დაკავშირებით უნდა აღინიშნოს, რომ სიმეტრიის ჯგუფის მატრიცული წარმოდგენა არის მისი ჰომომორფული გამოსახვა კვადრატული მატრიცების ჯგუფზე.

ახლა განვიხილოთ ცნება მსგავსობის გარდაქმნის შესახებ.

დავუშვათ, რომ გვაქვს გარდაქმნათა G ჯგუფი, რომელიც შეიცავს ოპერაციების სასრულო რიცხვს. თუ A და X წარმოადგენს ამ ჯგუფის ოპერაციებს, მაშინ $X^{-1}AX$ არის აგრეთვე ამავე ჯგუფის ოპერაციას ჩატარებული მოქმედება ცნობილია მსგავსობის გარდაქმნის სახელწოდებით.

როდესაც ოპერაცია B მიღებულია A ოპერაციისაგან მსგავსობის გარდაქმნით X ოპერაციის მონაწილეობით, მაშინ B წარმოადგენს A ოპერაციის შეუღლებულ სიდიდეს. შეუღლებული ოპერაციების მთელი ერთობლიობა შეადგენს სიმეტრიის ოპერაციების კლასს.

თუ $X^{-1}AX$, $X^{-1}BX$ და $X^{-1}CX$ სიდიდეებიდან ერთ-ერთი მათგანი უდრის A , B ან C ოპერაციას, ნებისმიერი X ოპერაციისათვის, მაშინ ერთობლიობა A , B და C შეადგენს კლასს.

6. 6. მატრიცული წარმოდგენიდან დაუწყველად წარმოდგენაზე გადასვლა, მატრიცების ხსნიანობა

სიმეტრიის ჯგუფის სრული წარმოდგენა გამოსახული უნდა იყოს ყველა მატრიცული წარმოდგენის საშუალებით, რომლებიც დამახასია-

თებელია ამ ჯგუფისათვის. ასე, მაგალითად, C_2 ჯგუფის მატრიცები ცალკეული სიმეტრიის ოპერაციებისათვის მოცემულია შემდეგნაირად:

$$E \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (6.30)$$

$$C_2 \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (6.31)$$

$$\sigma_{xz} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (6.32)$$

მუხრანის უნივერსიტეტი

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (6.33)$$

გამო, რომ მოცემულ მატრიცებში მთავარ დიაგონალზე ერთიანებია და დანარჩენ პოზიციებში ნულები ჯგუფის სრული წარმოდგენა უნდა იყოს შედგენილი ერთგანზომილებიანი წარმოდგენებიდან. თუ ოპერაციები ტარდება მხოლოდ წერტილისათვის ერთი კოორდინატით, მაგალითად, x -სთვის, მაშინ სრული წარმოდგენისათვის უნდა ავიღოთ პირველი სტრიქონის ერთიანები:

$$1 \quad -1 \quad 1 \quad -1, \quad (6.34)$$

რომელიც ახასიათებს დაუყვანად წარმოდგენას. ეს ერთობლიობა აღინიშნება B_1 -ით.

y -სათვის დაუყვანადი წარმოდგენა გადმოცემულია სრული წარმოდგენის მეორე სტრიქონის ერთიანებით:

$$1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \quad (6.35)$$

და აღინიშნება B_2 -ით.

z კოორდინატის შესაბამის დაუყვანად წარმოდგენას აქვს შემდეგი სახე:

$$1 \quad 1 \quad 1 \quad 1, \quad (6.36)$$

და ის აღინიშნება A_1 -ით.

ამ მონაცემების საფუძველზე შეიძლება მივიღოთ სრული წარმოდგენის ხასიათი, როგორც ხასიათების ჯამი დაუყვანადი წარმოდგენებისა

$$1+1+1=3 \quad -1-1+1=-1 \quad 1-1+1=1 \quad -1+1+1=1$$

რომ დავასრულოთ C_2 ჯგუფის დახასიათების საკითხი. უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ამ ჯგუფს აქვს კიდევ ერთი დაუყვანადი წარმოდგენა,

რომელიც x ღერძის ირგვლივ ბრუნვასთან (აღინიშნება R_x -ით) არის დაკავშირებული და A_2 -ით აღინიშნება:

$$\begin{matrix} & & 1 & 1 & -1 & -1 & \text{ქარქვეშააღი} \\ & & & & & & \text{გამკვეთი ტიპის} \end{matrix}$$

ცხრილში მოცემულია C_{2v} ჯგუფის ხასიათების შესაბამისი რიცხობრივი მნიშვნელობები

ცხრილი 6. 04.

C_{2v} ჯგუფის ხასიათები

	E	C_2	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
A_1	+1	+1	+1	+1	Z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x

თუ მოლუკულას ახასიათებს რამდენიმე ბრუნვის ღერძი, მაშინ A და B აღნიშვნები განისაზღვრება უმაღლესი რიგის ბრუნვის ღერძისათვის. იმ შემთხვევაში, როდესაც მოლუკულას გააჩნია უმაღლესი რიგის რამდენიმე ღერძი, მაშინ A შეესაბამება ტიპს, სიმეტრიულს ყველა ღერძის მიმართ, B -ტიპს, ანტისიმეტრიულს ერთ-ერთი მათგანისათვის. მოლუკულისათვის, რომელსაც აქვს სიმეტრიის ცენტრი, გარდაქმნათა სიმეტრიული და ანტისიმეტრიული ტიპები i -ს მიმართ აღინიშნება შესაბამისად g და u ინდექსებით.

შეიძლება იმის დასაბუთება, რომ ჯგუფის დაყვანადი წარმოდგენა უდრის დაუყვანადი წარმოდგენების ჯამს. ეს თანაფარდობა გამოისახება ფორმულით:

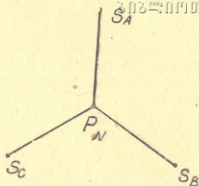
$$\chi = \sum_i a_i \chi_i, \quad (6.37)$$

სადაც χ_i არის i განზომილების მქონე დაუყვანადი წარმოდგენა, a_i — რიცხვი, რომელიც გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ არის χ_i წარმოდგენილი χ -ში.

ზოგიერთი საკითხის გასარკვევად განვიხილოთ NH_3 მოლეკულა რომელსაც C_{3v} სიმეტრია აქვს. ამ შემთხვევაში აზოტის ატომი (P_N) ორბიტალი დაკავშირებულია სამ წყალბადის ატომთან (ორბიტალები S_A, S_B და S_C).

მოლეკულაზე გარკვეული სიმეტრიული ოპერაციების ჩატარების შედეგად ადგილი ექნება ორბიტალების გარდაქმნებს. ასე, მაგალითად, σ_v ოპერაციის ჩატარებით ვღებულობთ

$$(P_N, S_A, S_B, S_C) \rightarrow (P_N, S_A, S_C, S_B)$$



ე. ი. სიმეტრიის სიბრტყიდან არეკვლის დროს P_N და S_A ორბიტალები არ იცვლის თავის მდებარეობას და S_B იკავებს S_C -ს ადგილს და S_C კი S_B -ს ადგილს. ირკვევა, რომ შეიძლება მოიძებნოს ისეთი მატრიცა $D(\sigma_v)$, რომელიც შეასრულებს ამ ტრანსფორმაციას. ეს გარდაქმნა ჩაწერილია ქვემოთ:

$$(P_N, S_A, S_C, S_B) \leftarrow (P_N, S_A, S_B, S_C) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

აგრეთვე შეიძლება მოვიძებნოთ C_{3v} სიმეტრიის ჯგუფის სხვა ოპერაციების შესაბამისი მატრიცები $D(C_3^-), D(C_3^+), D(E) \dots$. კერძოდ, იგივე გარდაქმნის მატრიცას $D(E)$ -ს ექნება შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (6.38)$$

ხშირად, საჭიროა მატრიცული წარმოდგენების თვისებების გათვალისწინება. თუ ჩვენ ავიღებთ ორი მატრიცის ნამრავს, მაშინ მივი-

ლებთ ახალ მატრიცას, რომელიც შეესაბამება სიმეტრიის ჯგუფის ერთ-ერთ ოპერაციას. ცნობილია, რომ C_{30} ჯგუფის მატრიცულ წარმოდგენებს შეესაბამება ექვსი მატრიცა: $D(E)$, $D(C_3^+)$, $D(C_3^-)$, $D(\sigma_v)$ და $D(\sigma_v')$. ჯგუფთა თეორიიდან გამომდინარეობს, რომ მატრიცული ჯგუფის გამრავლების ცხრილს უპასუხებს მატრიცული წარმოდგენების გარკვეული გამრავლების ცხრილი. აგრეთვე ირკვევა, რომ ერთნაირი ტიპის სიმეტრიის ოპერაციებისათვის განკუთვნილ მატრიცებს აქვს დიაგონალური ელემენტების ჯამის ერთნაირი რიცხობრივი მნიშვნელობა. როგორც ვიცით, ამ ჯამს უწოდებენ სიმეტრიის ოპერაციის ხასიათს (χ). ეს სიდიდე C_{30} ჯგუფის მატრიცებისათვის ლებულობს შემდეგ მნიშვნელობებს: $D(E)$, $\chi=4$; $D(C_3^+)$, $\chi=1$; $D(C_3^-)$, $\chi=1$; $D(\sigma_v)$, $\chi=2$; $D(\sigma_v')$, $\chi=2$. მაშასადამე, ბრუნვის ოპერაციებისათვის ხასიათი χ უდრის 1 და არეკვლისათვის $\chi=2$. ამასთან დაკავშირებით უნდა აღვნიშნოთ, რომ სიმეტრიის ოპერაციები ხასიათების ერთნაირ რიცხობრივი მნიშვნელობებით ეკუთვნის სიმეტრიის ჯგუფის ერთ გარკვეულ კლასს.

ჯგუფთა თეორიის შედეგების გამოყენებისათვის მნიშვნელობა აქვს დაუყვანად წარმოდგენების დადგენას. თუ ისევ დაეუბრუნდებით (P_N , S_A , S_B , S_C) ბაზისის შემთხვევას და განვიხილავთ ოპერაციების შესაბამის მატრიცებს, დავინახავთ, რომ ყველა ექვსი მატრიცას აქვს შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{} \\ 0 & \boxed{} \\ 0 & \boxed{} \end{vmatrix}$$

ეს იმას ნიშნავს, რომ სიმეტრიის ოპერაციების ჩატარების დროს არას-დროს არა აქვს აღვილი P_N ფუნქციის შერევის ბაზისის დანარჩენ ფუნქციებთან. აქედან გამომდინარეობს ბაზისის დაყოფის შესაძლებლობა ორ ნაწილად: ერთი მათგანი შეიცავს მხოლოდ P_N ფუნქციას და მეორე — (S_A , S_B , S_C) ფუნქციებს. ამის საფუძველზე შეიძლება

პირობითად დაეწროთ, რომ ოთხგანზომილებიანი მატრიცული წარმოდგენა უდრის ერთ-და სამგანზომილებიანი მატრიცების წარმოდგენების ჯამს:

$$D^{(4)} = D^{(1)} + D^{(3)}$$

ქართული
საბჭოთაო

საკითხის შემდგომი ანალიზიდან ჩანს, რომ წარმოდგენა $D^{(3)}$ შეიძლება გამოვსახოთ $D^{(2)}$ და $D^{(1)}$ სიდიდეების საშუალებით. ირკვევა, რომ $D^{(3)}$ წარმოდგენის შემდგომი დაყვანა შეუძლებელია. C_{30} ჯგუფის ყველა შესაძლებელი დაუყვანადი წარმოდგენის ხასიათის მნიშვნელობა მოცემულია ცხრილში:

ცხრილი 6.05

C_{30}	E	$2C_3$	$3\sigma_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E^*	2	-1	0

ამ ცხრილში მოყვანილია A_1 და A_2 ხასიათები ერთგანზომილებიანი წარმოდგენებისათვის და E^* ხასიათი ორგანზომილებიანი წარმოდგენისათვის. აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ მალიკენის მიხედვით, ერთგანზომილებიანი წარმოდგენები აღინიშნება A და B ასოებით. ორგანზომილებიანი E -ასოთი და სამგანზომილებიანი T -ასოთი.

6. 7. ვიხარის ორთოგონალურის თეორემა

ვიხარის თეორემა გამოისახება (6.40) განტოლებით

$$\sum_R |\Gamma_i(R)_{mn}| \cdot |\Gamma_j(R)_{m'n'}| = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \cdot \delta_{mm'} \cdot \delta_{nn'} \quad (6.40)$$

მოცემულ განტოლებაში შეჩაგება უნდა შესრულდეს ყველა სიმეტრიული ოპერაციის R -ის მიხედვით. h არის ჯგუფის რიგი, l_i — i -ური წარმოდგენის რიგი. (6.40) განტოლებაში $\Gamma_i(R)_{mn}$ წარმოდგენის დაუყვანადი წარმოდგენის მატრიცულ ელემენტს R სიმეტრიული ოპერაციისათვის.

h რიგის მქონე G ჯგუფისათვის, რომლის სიმეტრიის ელემენტები ქმნიან r კლასებს, არსებობს r არაეკვივალენტური დაუყვანადი წარ-

მოდგენები l_1, l_2, \dots, l_r განზომილებებით. l_1, l_2, \dots და სხვ. კვადრატების ჯამი უდრის h -ს:

$$l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_r^2 = h \quad (6.41)$$

ვიგნერის თეორემიდან გამომდინარეობს, რომ დაუყვანადი წარმოდგენები შეადგენენ ორთოგონალურ ნაკრებს.

6. 8. აბუსთა თაორიის ააოყანაა

6. 8. 1. წარმოდგენების ხასიათები

წარმოდგენების ხასიათების მნიშვნელობები შეიძლება გამოვიყენოთ ზოგიერთი სიდიდის შეფასებისათვის. კერძოდ, შეიძლება დავადგინოთ იქნება თუ არა ვადაფარვის ინტეგრალი S მეტი ნულზე და ა. შ. როგორც ცნობილია, სიდიდე S გამოსახულია განტოლებით:

$$S = \int \psi_1 \psi_2 d\tau \quad (6.42)$$

აქ ψ_1 და ψ_2 ატომური ორბიტალებია. იმ შემთხვევაში, თუ ψ_1 და ψ_2 ტალღური ფუნქციების ვადაფარვას ადგილი არა აქვს, მაშინ $S=0$. ეს ნიშნავს იმას, რომ ნებისმიერი სიმეტრიული ოპერაციების შესრულების შედეგად S -ის მნიშვნელობა უცვლელი რჩება. ამ შემთხვევაში S იქნება მოლეკულური სიმეტრიის ერთგანზომილებიანი A_1 წარმოდგენის ბაზისი. ახლა ვთქვათ, რომ ψ_1 და ψ_2 არის D_1 და D_2 ერთგანზომილებიანი წარმოდგენების ბაზისები.

S -ის მნიშვნელობის დასადგენად ჩვენ უნდა ვიცოდეთ, სიმეტრიის ოპერაციების დროს რანაირ ტრანსფორმაციას განიცდის $\psi_1 \cdot \psi_2$ ნამრავლი. თუ $\psi_1 \cdot \psi_2$ არ განიცდის ტრანსფორმაციას (გარდაქმნას) ისე, როგორც A_1 , მაშინ ინტეგრალი S უნდა გაუტოლდეს ნულს, რადგანაც S არის A_1 -ის ბაზისი.

გავარჩიოთ კონკრეტული შემთხვევა. ვთქვათ, რომ ψ_1 არის NH_3 მოლეკულის ორბიტალი p_N და ψ_2 არის S_B და S_C ფუნქციების სხვაობა. C_{3v} ჯგუფისათვის ψ_1 შეესაბამება A_1 და ψ_2 უბასუხებს E^* . გამოვიყენოთ ხასიათების ცხრილი:

$$\begin{matrix} \psi_1 & 1 & 1 & 1 \\ \psi_2 & 2 & -1 & 0 \end{matrix}$$



სვეტებში მოთავსებული რიცხვები გადავამრავლოთ, მაშინ მივიღებთ

$$\begin{matrix} 1 \times 2 & 1 \times (-1) & 1 \times 0 \\ 2 & -1 & 0 \end{matrix}$$

ბიზლიჩისეკა

შევამოწმოთ, შეიძლება თუ არა ამ მწკრივის წარმოდგენა დაუყვანადი წარმოდგენების ხასიათების ჩამით. თუ ეს ჩამი არ შეიცავს A_1 -ს მნიშვნელობას, მაშინ S ინტეგრალი იქნება ნულის ტოლი. ამასთან დაკავშირებით, მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ C_{30} ჯგუფისათვის ხასიათების მნიშვნელობები შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი ჩამის სახით:

$$c_1 \chi(A_1) + c_2 \chi(A_2) + c_3 \chi(E^*)$$

S ინტეგრალი ნულს უნდა გაუტოლდეს, მაშინ, როდესაც $c_1 = 0$. ჩვენს შემთხვევაში წარმოდგენილია მხოლოდ ხასიათი $E^*(2, -1, 0)$, რაც იმას მოწმობს, რომ $S = 0$.

საერთოდ, ხაზი უნდა ვავსვას იმას, რომ არანულოვანი გადაფარვა ხორციელდება მხოლოდ მაშინ, როდესაც ორბიტალებს აქვს ერთნაირი სიმეტრია.

6. 8. 2. სიმეტრია და დიპოლური მომენტი

დიპოლური მომენტი არის მოლეკულის ისეთი მახასიათებელი, რომლის სიდიდე არ იცვლება სიმეტრიის ოპერაციების ჩატარების დროს. ამის გამო, დიპოლური მომენტის ვექტორი უნდა დაემთხვეს სიმეტრიის ყველა ელემენტს. აქედან გამომდინარე, გარკვეული სიმეტრიის მქონე მოლეკულებს არ ექნება დიპოლური მომენტი. ასეთებია მოლეკულები, რომლებსაც გააჩნია რამდენიმე სიმეტრიის ღერძი და სიმეტრიის ცენტრი. აღნიშნული მდგომარეობა ადვილი გასაგებია, რადგანაც დიპოლური მომენტის ვექტორი ერთდროულად არ შეიძლება დაემთხვეს სიმეტრიის რამდენიმე ელემენტს.

6. 8. 3. სიმეტრია და მოლეკულების დახასიათება

მოლეკულური სისტემების დახასიათება ორბიტალების მეთოდით შეიძლება არსებითად გამარტივდეს. თუ მხედველობაში მივიღებთ მოლეკულების სიმეტრიას.

განვიხილოთ მოლეკულა, რომლის შემადგენლობაშია n ატომი და ამ ატომებს სავალენტო ელექტრონულ გარსში m ელექტრონი აქვს. ამ შემთხვევაში უნდა განისაზღვროს მოლეკულური ორბიტალებს m ენერგეტიკული დონე და ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან შედარებით კოეფიციენტების m^2 რაოდენობა. მაგალითად, ექვსდრონიანი მოლეკულის მოლეკულისათვის SP_6 -სთვის ატომური ორბიტალების რიცხვი m უდრის 28-ს და უნდა განისაზღვროს $28^2 = 784$ კოეფიციენტი ატომურ-ტალღურ ფუნქციებთან.

ამოცანა ჩვეულებრივი გამოთვლებისათვის მეტად რთულია. მისი არსებითი გამარტივება შეიძლება, თუ გავითვალისწინებთ ფუნქციების დახარისხებას სიმეტრიის მიხედვით. ასეთი მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ყველა ურთიერთქმედების ინტეგრალები ($\int \psi_i H \psi_j d\tau$, $\int \psi_i \psi_j d\tau$) მივიჩნიოთ ნულის ტოლად, თუ ψ_i და ψ_j მიეკუთვნებიან სიმეტრიის სხვადასხვა ტიპებს.

სიმეტრიის მხედველობაში მიღება, აგრეთვე, ადვილებს სისტემის ენერჯის დეტერმინანტის ხარისხის დაყვანას.

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდით წყლის მოლეკულის დახასიათებისათვის საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ ეანგბადის ატომის ოთხი ორბიტალი (ერთი $2s$ და სამი $2p$) და წყალბადის ატომების ორი ორბიტალი $1s$. აქედან ჩანს, რომ წყლის მოლეკულის აღსაწერად ჩვენ უნდა გადავწყვიტოთ 6×6 დეტერმინანტი და შევექვე ხარისხის განტოლება.

ამოცანის გადაწყვეტა შეიძლება გავამარტივოთ, თუ დავახარისხებთ მოლეკულურ ორბიტალებს სიმეტრიის ნიშნების მიხედვით.

როგორც ადრე უკვე აღვნიშნეთ, ინტეგრალები $S = \int \psi_i \psi_j d\tau$ და $H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau$ სახის იქნება ნულის ტოლი, როდესაც ψ_i და ψ_j ეკუთვნის სიმეტრიის სხვადასხვა ტიპებს.

შემოსენებულთან დაკავშირებით, განვიხილოთ ორბიტალები, რომლებიც გვხვდება წყლის მოლეკულაში. ირკვევა, რომ ეანგბადის ატომის $2s$ და $2p_x$ ორბიტალები გარდაიქმნება A_1 და უყვანადი წარმოდგენის მიხედვით (ეანგბადის ატომი მოთავსებულია C_{2v} სიმეტრიის ოპერაციების ყველა ელემენტზე). $2p_x$ ორბიტალი ეკუთვნის დაუყვანად წარმოდგენას B_1 -ს და $2p_y$ დაუყვანად წარმოდგენას B_2 -ს. წყალბადის ატომების $1s$ ორბიტალს სიმეტრიის გარკვეული თვისებები რომ მივაინიჭოთ მათი საშუალებით უნდა შევადგინოთ ე. წ. ჩვეულებრივი ორბიტალები $\psi(a_1)$ და $\psi(b_2)$:

$$\psi(a_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(a) + \psi_{1s}(b)] \quad (6.43)$$

$$\psi(b_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(a) - \psi_{1s}(b)]$$

ზემომოყვანილი ჯგუფური ორბიტალები $\psi(a_1)$ და $\psi(b_2)$ არიან შესაბამისად სიმეტრიული $[\psi(a_1)]$ და ანტისიმეტრიული $[\psi(b_2)]$ იმ სიბრტყის მიმართ, რომელიც წყლის მოლეკულის სიბრტყის მართობულია. თუ მხედველობაში მივიღებთ ორბიტალების სიმეტრიის მაჩვენებლებს, შეიძლება შევადგინოთ შემდეგი ცხრილი:

ცხრილი 6. 06.

წყლის მოლეკულის ორბიტალების კლასიფიცირება სიმეტრიის მიხედვით

სიმეტრიის ტიპი	ჯანგბადის ატომი O	წყალბადის ატომები
A_1	$\psi_{2s}(O), \psi_{2p_x}(O)$	$\psi_{1s}(a) + \psi_{1s}(b)$
A_2	—	—
B_1	$2p_x(O)$	—
B_2	$\psi_{2p_y}(O)$	$\psi_{1s}(a) - \psi_{1s}(b)$

ახლა, წყლის მოლეკულისათვის შევადგინოთ სამი უმდაბლესი ენერჯიების შესაბამისი მოლეკულური ორბიტალები:

$$\psi_1 = c_{11}[\psi_{1s}(a) + \psi_{1s}(b)] + c_{12}\psi_{2s}(O) + c_{13}\psi_{2p_x}(O) \quad (6.45)$$

$$\psi_2 = c_{21}[\psi_{1s}(a) - \psi_{1s}(b)] + c_{22}\psi_{2p_y}(O) \quad (6.46)$$

$$\psi_3 = c_{31}\psi_{2p_x}(O) \quad (6.47)$$

შრედინგერის სათანადო განტოლებების ამოხსნით შეიძლება იმის დამტკიცება, რომ $E_1(\psi_1) < E_2(\psi_2) < E_3(\psi_3)$. დანარჩენი სამი ტალღური ფუნქცია მიიღებს შემდეგ გამოსახულებებს:

$$\psi_4 = c_{14}\psi_{2s}(O) - c_{14}\psi_{2p_x}(O) \quad (6.48)$$

$$\psi_5 = c_{15}[\psi_{1s}(a) + \psi_{1s}(b)] - c_{25}\psi_{2s}(O) - c_{35}\psi_{2p_z}(O) \quad (6.49)$$

$$\psi_6 = c_{16}[\psi_{1s}(a) - \psi_{1s}(b)] - c_{26}\psi_{2p_y}(O) \quad (6.50)$$

პირველი სამი ენერგეტიკული დონე E_1 , E_2 და E_3 დაკავშირებული იქნება 6 ელექტრონით და დანარჩენი E_4 და E_5 , E_6 დონეები უკავსუ-ხებს არაბმის და გათიშვის ორბიტალებს.

6. 8. 4. მოლეკულის სიმეტრიის გამოყენება დეტერმინანტის ხარისხის შემცირებისათვის

გავარჩიოთ ეს მიდგომა ბეტადიენის მოლეკულის გამარტივებული მოდელის მაგალითზე. ნახშირბადის ატომები განვალაგოთ ერთ სწორ ხაზზე, მაშინ მოლეკულის სიმეტრია აღიწერება C_{2v} ჯგუფით. მოლეკულის მოდელიდან გამომდინარე საკმარისია სიმეტრიის ოპერაციები მოვახდინოთ ტალღურ ფუნქციებზე ψ_1 და ψ_2 ან ψ_3 და ψ_4 -ზე. ამისათვის შევადგინოთ სიმეტრიის გარდაქმნათა ცხრილი ψ_1 და ψ_2 -სათვის.

ცხრილი 6. 07.

ორბიტალი ψ_1	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	შედეგი
	ψ_1	ψ_4	ψ_1	ψ_4	
SA_1	ψ_1	ψ_4	ψ_1	ψ_4	$2(\psi_1 + \psi_4)$
SA_2	ψ_1	ψ_4	$-\psi_1$	$-\psi_4$	0
SB_1	ψ_1	$-\psi_4$	$+\psi_1$	$-\psi_4$	$2(\psi_1 - \psi_4)$
SB_2	ψ_1	$-\psi_4$	$-\psi_1$	$+\psi_4$	0
ორბიტალი ψ_2	ψ_2	ψ_3	ψ_2	ψ_3	
SA_1	ψ_2	ψ_3	ψ_2	ψ_3	$2(\psi_2 + \psi_3)$
SA_2	ψ_2	ψ_3	$-\psi_2$	$-\psi_3$	0
SB_1	ψ_2	$-\psi_3$	$+\psi_2$	$-\psi_3$	$2(\psi_2 - \psi_3)$
SB_2	ψ_2	$-\psi_3$	$-\psi_2$	$+\psi_3$	0

6.07. ცხრილში SA და SB ნიშნავს ხასიათის მნიშვნელობის გარეკლებას სიმეტრიის ოპერაციის შედეგზე.

მიღებული ცხრილის საფუძველზე შეიძლება შევადგინოთ კვანძების ორი ორბიტალები:

$$A \text{ ტიპისათვის: } \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_4) \quad (6.51)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 + \psi_3) \quad (6.52)$$

$$B \text{ ტიპისათვის: } \Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_4) \quad (6.53)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_3) \quad (6.54)$$

Φ_1 და Φ_2 ორბიტალებისა და Φ_3 და Φ_4 ორბიტალების გამოსახვის დროს, მხედველობაშია მიღებული ψ_1 და ψ_2 , ψ_3 და ψ_4 ორბიტალების ერთმანეთის მიმართ სიმეტრიულობა. ამასთან, შეჯამების შედეგი (იხ. ცხრილი 6.07) გამრავლებულია წარმოდგენის ხარისხზე ($h=4$) და ფუნქციები ნორმირებულია.

თუ გავერთიანებთ ორბიტალებს ერთნაირი სიმეტრიული ტიპისათვის მივიღებთ შემდეგ გამოსახულებებს:

$$\Phi_A = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 \quad (6.55)$$

$$\Phi_B = c_3 \Phi_3 + c_4 \Phi_4 \quad (6.56)$$

ამ განტოლებების საფუძველზე შეიძლება შევადგინოთ დეტერმინანტები Φ_A და Φ_B ორბიტალებისათვის. პირველ რიგში, შევჩერდეთ დეტერმინანტზე Φ_A -სათვის:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \int (\psi_1 + \psi_4) \mathbf{H} (\psi_1 + \psi_4) d\tau - E & \frac{1}{2} \int (\psi_1 + \psi_4) \mathbf{H} (\psi_2 + \psi_3) d\tau \\ \frac{1}{2} \int (\psi_1 + \psi_4) \mathbf{H} (\psi_2 + \psi_3) d\tau & \frac{1}{2} \int (\psi_2 + \psi_3) \mathbf{H} (\psi_2 + \psi_3) d\tau - E \end{vmatrix} = 0$$

ეს დეტერმინანტი ჩვეულებრივი აღნიშვნებით დებულობს შემდეგ სახეს:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(H_{11}+H_{41}+2H_{14})-E & \frac{1}{2}(H_{12}+H_{13}+H_{21}+H_{31}) \\ \frac{1}{2}(H_{12}+H_{13}+H_{21}+H_{31}) & \frac{1}{2}(H_{22}+H_{33}+2H_{23})-E \end{vmatrix} = 0$$

იმ შემთხვევაში, თუ ურთიერთქმედება არამეზობელ ატომებს შორის არ იქნება მიღებული შედეგლობაში (6.57), დეტერმინანტი მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha+\beta-E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.58)$$

აქ α და β სიდიდეები ახასიათებენ კულონურ და რეზონანსულ ინტეგრალებს. თუ შემოვიტანთ აღნიშვნას

$$\frac{\alpha-E}{\beta} = x,$$

მაშინ დეტერმინანტისათვის მივიღებთ:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \quad (6.59)$$

აქედან

$$x^2 + x - 1 = 0$$

და შესაბამისი ორი ფესვი უდრის:

$$x_1 = -1,618; \quad x_2 = 0,618.$$

B_1 ტიპის ორბიტალებისათვის ვლბულობთ დეტერმინანტს, რომელსაც შემდეგი სახე აქვს:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0 \quad (6.60)$$

(6.60) დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ შემდეგ განტოლებას და შესაბამის ფესვებს:

$$x^2 - x - 1 = 0$$

$$x_1 = -0,618; \quad x_2 = 1,618.$$

განხილული მაგალითი გვიჩვენებს, რომ ბუტადინის მოლეკულა-სათვის სიმეტრიის მონაცემების გამოყენება საშუალებას მოგვცემს, რომ თხე რიგის დეტერმინანტი დაიყვანოთ მეორე რიგის ორ დეტერმინანტზე.

ქართული
საბჭოთაო

ამოცანები

6.01. დაასახელოთ მოლეკულა, რომელსაც გააჩნია სიმეტრიის ერთი ოპერაცია.

6.02. შეარჩიეთ ისეთი ორი მოლეკულა, რომლებსაც აქვს მეორე რიგის ვერტიკალური სიმეტრიის დერმი C_{2v} .

6.03. ჩამოთვალეთ მოლეკულები, რომლებსაც გააჩნიათ სიმეტრიის ცენტრი.

6.04. დაადგინეთ ტოლგვერდა სამკუთხედისა და ოთხკუთხედის შესაბამისი სიმეტრიის ოპერაციები.

6.05. განსაზღვრეთ ტეტრაედრისათვის და კუბისათვის დამახასიათებელი სიმეტრიის ოპერაციები.

6.06. დაამტკიცეთ, რომ C_{2v} ჯგუფისათვის ($E, C_2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}$) თითოეული ოპერაციის შებრუნებულ ოპერაციას წარმოადგენს თვითონ ეს ოპერაცია.

6.07. რა გეომეტრიული მნიშვნელობა ენიჭება სვეტურ მატრიცას?—რას გამოსახავენ კვადრატული მატრიცები?

6.08. მატრიცის რა სახე შეესაბამება ვექტორის მობრუნებას α კუთხით. განიხილეთ შემთხვევა, როდესაც ვექტორი მოთავსებულია xoy სიბრტყეში, მისი საწყისი ემთხვევა კოორდინატთა სათავეს და შეადგენს β კუთხეს y დერძის მიმართულებასთან.

6.09. შეაგეთ ცხრილი, რომელშიც მოცემული იქნება ბაზისური d ფუნქციების გარდაქმნები C_{2v} ჯგუფის სიმეტრიის ოპერაციების შესრულების შედეგად.

ფუნქციები $E \quad C_2 \quad \sigma_v \quad \sigma_v'$

ψd_{xy}

ψd_{xz}

ψd_{yz}

$\psi d_{x^2-y^2}$

ψd_z

d —ფუნქციები მოცემულია შემდეგი სახით:



$$\psi_{dxu} = xyf(r), \quad \psi_{dxz} = xzf(r), \quad \psi_{dyz} = yzf(r),$$

$$\psi_{dx^2} = (3x^2 - r^2)f(r), \quad \psi_{dx^2 - y^2} = (x^2 - y^2)f(r)$$

6.10. ამიაკის მოლეკულას ახასიათებს სიმეტრიის C_{3v} ჯგუფის შემდეგი ოპერაციები: $C_3, C_3^2 = C_3^{-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, E$. მოცემულია ამ ჯგუფის შესაბამისი ოპერაციების გამრავლების ცხრილი. მოძებნეთ C_3 ოპერაციის შეუღლებული ოპერაცია. ამისათვის უნდა აიღოთ ისეთი ოპერაცია, რომელიც C_3 -თან არაკომუტატიურია.

C_{3v} ჯგუფის ოპერაციების ნამრავლები

ოპერაციები	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
E	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^2	E	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(2)}$	E	C_3^2	C_3
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(3)}$	C_3	E	C_3^2
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3^2	C_3	E

6.11. მოძებნეთ მატრიცა, რომელიც შეესაბამება C_{3v} ჯგუფის σ ოპერაციის მოქმედებას $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ ტალღურ ფუნქციებზე.

6.12. გამოიყენეთ ვიგნერის ორთოგონალობის თეორემა და დამტკიცეთ, რომ C_{3v} ჯგუფის დაუყვანადი წარმოდგენების მატრიცული ელემენტებისათვის

$$\sum_R [\Gamma_1(R)]_{11} \cdot [\Gamma_3(R)]_{11} = 0,$$

$$\sum_R [\Gamma_1(R)]_{11} [\Gamma_2(R)]_{11} = 0.$$

თ ა ვ ი VII

ქიმიური გზა კოორდინაციულ ნაერთებში

კოორდინაციული ან კომპლექსური ნაერთები წარმოადგენენ ისეთ ნივთიერებებს, რომლებშიც შეიძლება გამოვყოთ მოლეკულის ცენტრალური ატომი (იონი) და მის ირგვლივ დაჯგუფებული მოლეკულები ან იონები. ცენტრალური ატომის ირგვლივ მოთავსებულ ჯგუფებს უწოდებენ ლიგანდებს ან ადენდებს.

კოორდინაციული ნაერთის მოლეკულაში ცენტრალური ატომი ამკლავებს ვალენტობას (კოორდინაციის უნარს), რომელიც გადამტეხულია მის მაქსიმალურ ფორმალურ ვალენტობასთან შედარებით. ასე, მაგალითად, Fe^{3+} რკინის სამმუხტიანი იონი $K_3[Fe(CN)_6]$ ნაერთში კოორდინირებულია 6 CN^- —ჯგუფებთან და მისთვის დამახასიათებელი კოორდინაციული რიცხვი უდრის ექვსს.

ლიგანდებს, რომლებსაც უნარი აქვს შექმნას კოორდინაციული კოვალენტური ქიმიური ბმა ცენტრალურ ატომთან. უმეტეს შემთხვევაში უნდა ჰქონდეს განუყოფელი ელექტრონული წყვილები. ასეთი ქიმიური ბმა ცნობილია დონორულ-აქცეპტორული ბმის სახელწოდებით რადგანაც ადგილი აქვს წყვილის გადანაცვლებას ლიგანდიდან (დონორისაგან) აქცეპტორზე (ცენტრალურ ატომზე).

კოორდინაციული ნაერთების ქიმიის განვითარების კვალდაკვალ შეიქმნა თეორიები ამ ნაერთებში ქიმიური ბმის ბუნების შესახებ. კოორდინაციული ნაერთების შექმნის უნარი ყველაზე მეტად გააჩნიათ გარდამავალ მეტალებს, მაგრამ ისეთ არამეტალებს, როგორიც არის B, Si, P და As აგრეთვე შეუძლიათ კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნა.

განსაკუთრებით გარდამავალი ელემენტებისათვის და მათი იონებისათვის, დამახასიათებელია ვაკანტური d (იხ. ცხრილი 7 01) ორბიტალების არსებობა. გარდა ამისა, საგულისხმოა, რომ ვაკანტური ორ-

გარდამავალი პეტალებსა და შიში იონებს გარე ელექტრონული გარსები

პეტალი	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cd	Cu	Ni	Co	Zn
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Cd
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^2	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	d^9s^2	$d^{10}s^2$	
Me^{2+}	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	
Me^{3+}		d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	

კოორდინაციულ ნაერთებში d-, s- და p- ატომური ორბიტალების შესაძლებელი კიბრინაციის ფორმები

კოორდინაციული რიცხვი	ატომური ორბიტალები	ვანლაგება	კუთხე კიბრინდულ ორბიტალებს შორის
2	dp ds	წრფივი კუთხური	180°
3	dp^2 , ds^2 d^2p	ტრიგონალური ტრიგონალური პირამიდა	120° 90°
4	d^2s dsp^2 , d^2p^2	ტეტრაედრული ტეტრაგონალური	109°28' 90°
5	d^2sp , dp^3 , d^3p dsp^3 , d^3sp	ტეტრაედრი ტრიგონალური ბიპირამიდა	120°, 90°
	dsp^3 d^2sp^2 d^4s	ტეტრაგონალური პირამიდა	
6	d^2sp^2 , d^4sp , d^4p d^3p^3	ოქტაედრი ტრიგონალური პრიზმა ტრიგონალური ანტიპრიზმა	90° 90°, 60°
8	d^4sp^2 d^5p^3 , d^5sp^2	ლოდეკ აედრი პრიზმები	

ბიტალუმის ენერგეტიკული ღონეები უფრო დაბლაა განლაგებული ლიგანდების გარეგანი ელექტრონული გზუების ღონეებთან შედარებით. ეს გარემოება ადვილებს დონორულ-აქცეპტორული ბმის წარმოქმნას. კოორდინაციული ნაერთების მოლეკულებს აქვს სხვადასხვა ვიწრო მეტრიული ფორმა, რაც შეიძლება დავუკავშიროთ მათ კოორდინაციული რიცხვებს და d -, s - და p - ორბიტალების განსხვავებულ პირობიზაციებს. ამ შტრივ, ზოგიერთი მონაცემი მოცემულია 7.02 ცხრილში.

კოორდინაციული ნაერთების სრულმა თეორიამ უნდა აღწეროს ქიმიური ბმის ბუნება, კოორდინაციული რიცხვები, სტრუქტურა, მაგნიტური თვისებები და სპექტრები.

7. 1. ელექტროსტატიკური თეორია

ამ თეორიაში, რომელიც ეკუთვნით პოლანდიელ მეცნიერებს ვან-არკელს და იან დე-ბურს, გამოყენებულია კოსელის, მაგნუსისა და ფაიანსის წარმოდგენები მოლეკულების იონურ აგებულებაზე.

ელექტროსტატიკური თეორიის მიხედვით, კოორდინაციულ ნაერთში ცენტრალური დადებითი იონი მიიზიდავს მის ირგვლივ მყოფ უარყოფით იონებს ან მოლეკულებს ელექტროსტატიკური ძალებით, ან იონ-დიპოლური ურთიერთქმედების ხარჯზე. გარკვეული მოსაზრებები შეიძლება გამოვთქვათ, ელექტროსტატიკის კანონებიდან ცენტრალური იონის ირგვლივ ლიგანდების განლაგების შესახებ. ასე, მაგალითად, თუ ცენტრალური იონის კოორდინაციული რიცხვი უდრის ორს, ე. ი. თუ მის ირგვლივ განლაგებულია ორი იონური ლიგანდი, მაშინ ადვილი ვასაგებია, რომ ცენტრალური იონი და ლიგანდები განლაგდება ერთ წრფეზე: ცენტრალური იონი შუაში და ლიგანდები ორივე მხრიდან. ასეთი განლაგებისათვის მინიმალურია განზიდვის ენერგია ერთიანიან ლიგანდებს შორის. ზოგიერთი სტრუქტურული საკითხი და კოორდინაციული რიცხვების მნიშვნელობები შეიძლება გავვათ ელექტროსტატიკური თეორიის საფუძველზე.

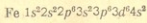
ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ იონური თეორია შეხვდა ბევრ სიძნელეს. კერძოდ, მან ვერ ახსნა კოორდინაციული ნაერთების მაგნიტური თვისებები, გაუგებარი იყო სპინ-თავისუფალი $[FeF_6]^{4-}$ იონის პარამაგნეტიზმი და $[Fe(CN)_6]^{4-}$ იონის დიამაგნიტური ბუნება და მრავალი სხვა საკითხები.



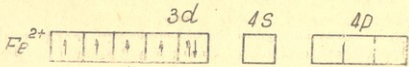
ამერიკელი მეცნიერის ლაინუს პოლინგის შეხედულება კოორდინაციული ნერთების შესახებ ჩვენი საუკუნის ოცდაათიანი წლებში გამოყალიბდა, ის გარკვეულ წინვლას წარმოადგენს დიფერენციულ ელექტროსტატიკურ მიდგომასთან შედარებით. ლ. პოლინგის თანახმად, კოორდინაციულ ნერთებში, ქიმიური ბმის ბუნების გასარკვევად უნდა გავიხსენოთ, რომ გარდამავალი ელემენტების იონების ელექტრონული გარსები ხასიათდება შეუვსებელ d -ორბიტალებით. სანამ პოლინგის თეორიულ შეხედულებებს გავარჩევდეთ, შევნიშნავთ, რომ კოორდინაციულ ნერთებში არჩევენ „შიდაორბიტალურ“ ან „დაბალსპინიან“ და „გარეგანორბიტალურ“, ან „მაღალსპინიან“ კომპლექსებს. პირველ მათგანს ახასიათებს დაბალი სპინი და მცირე მაგნიტური მომენტი μ_s (ხშირად μ_s ნულის ტოლია, ე. ი. ნივთიერება დიამაგნიტურია), მეორე შემთხვევაში, კომპლექსს გააჩნია მაღალი სპინი და დიდი მაგნიტური მომენტი.

ლ. პოლინგის თანახმად, კოორდინაციული ნერთის წარმოქმნისას ელექტრონული წყვილები ლიგანდებიდან ვადაინაცვლებს და შეიძლება დაიკავოს ცენტრალური იონის შეუვსებელი d - და სხვა თავისუფალი ორბიტალები.

უფრო დეტალურად განვიხილოთ ლ. პოლინგის მიხედვით რკინის კოორდინაციული ნერთების წარმოქმნის საკითხი. ამ ელემენტის ნეიტრალურ ატომს აქვს შემდეგი ელექტრონული აგებულება:



თუ რკინის ატომი დაკარგავს ორ ან სამ ელექტრონს, მიიღება რკინის ორმუხტიანი ან სამმუხტიანი იონები, რომლებსაც უნარი აქვს შექმნას კოორდინაციული ნერთები. რკინის ატომი, პირველ რიგში, კარგავს $4s^2$ ელექტრონებს და მას რჩება შემდეგი: ნაწილობრივ შევსებული d -და შეუვსებელი s -და p -გარსები:

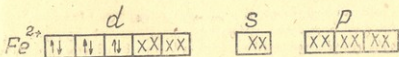


ასეთ იონს ექნება სპინურ-მაგნიტური $\mu_s(\text{Fe}^{2+})$ მომენტი ოთხი ($n=4$) გაუწყვილებელი ელექტრონის შესაბამისი:

$$\mu_s(\text{Fe}^{2+}) = \sqrt{n(n+2)}\mu_B = 4,90\mu_B$$

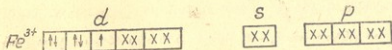


ლ. პოლინგის თანახმად, კოორდინაციული ნაერთის განდები, ვთქვათ. CN^- ჯგუფები, გააისცემენ თავის ელექტრონულ წყვილებს Fe^{2+} იონს. სქემატურად ეს პროცესი მოცემულია ქვემოთ. აქ ლიგანდების ელექტრონები აღნიშნულია ჯვრებით:



სქემიდან ჩანს, რომ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (აქ ლიგანდად არის აღებული CN^- ჯგუფი) კომპლექსურ ანიონში არის პირობები $d^6s^0p^0$ პიბრიდული ორბიტალების შექმნისა, რომლებსაც ოქტაედრული გეომეტრია აქვს. ეს შედეგი საესებით უპასუხებს ექსპერიმენტულ მონაცემებს ფეროციანიდის სტრუქტურაზე. საგულისხმოა, რომ კოორდინაციის შედეგად ისეთნაირად არის შეცვლილი ელექტრონული გარსი, რომ ფეროციანიდიონი (და რასაკვირველია, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ უნდა იყოს დიამაგნიტური. ეს შედეგიც სრულ შესაბამისობაშია კალიუმის ფეროციანიდის მაგნიტურ თვისებებთან.

იმ შემთხვევაში, თუ ცენტრალურ იონს წარმოადგენს, Fe^{3+} , მაშინ კომპლექსური ანიონის წარმოქმნისას რჩება ერთი გაუწყვილებელი ელექტრონი, რომელიც ანიჭებს პარამაგნიტიზმს ფეროციანიდის ანიონს.



თუ რკინის Fe^{3+} იონის ურთიერთქმედება ლიგანდებთან არის იონ-იონური (ფეროჰექსაფტორიდის შემთხვევა) ან იონ-დიპოლური (ფეროჰექსაპიღრატის შემთხვევა), მაშინ კომპლექსის მაგნიტიზმი განპირობებულია Fe^{3+} ხუთი გაუწყვილებელი ელექტრონით და ჩვენ გვექნება საქმე მაღალ სპინიან კომპლექსებთან.

პოლინგის წარმოდგენები კომპლექსების წარმოშობაზე წერს ისინიან ზოგიერთ ექსპერიმენტულ ფაქტს. კერძოდ. ამ შეხედულებების და-
ნახმად, დადებითად დამუხტული ცენტრალური იონი, რომელიც მზი-
დაცს ლიგანდების ელექტრონებს, უნდა დაიმუხტოს. აქვე უნდა აღინიშნოს,
რაც არ მართლდება ატომების ეფექტური მუხტების უარყოფითობის
ამასთან, შენიშნულია, რომ ზოგიერთ შემთხვევაში ლიგანდის ელექტ-
როუარყოფითობა მეტია ცენტრალური ატომის ელექტროუარყოფი-
თობაზე. რაც გამორიცხავს პოლინგის მიერ მოწოდებულ კომპლექსის
წარმოქმნის მექანიზმს.

ამასთან დაკავშირებით, რომ კოორდინაციული ნაერთების შექმ-
ნისას გაუმართლებელია უარყოფითი ელექტრონული მუხტების თავ-
მოყრა ცენტრალურ ატომზე, პოლინგის მიერ მოცემულია ელექტრო-
ნეიტრალობის პრინციპი.

პოლინგი თვლის, რომ სტაბილურ კოორდინაციულ ნაერთში, ცენ-
ტრალურ ატომზე არ შეიძლება უარყოფითი ან დადებითი მუხტების
ზედმეტი კონცენტრირება.

ელექტრონეიტრალობის პრინციპის გამოყენებისას, მაგალითად, შე-
იძლება განვიხილოთ ალუმინის ჰექსაჰიდრატის იონი $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. ამ
ნაერთში ალუმინის ატომი დაკავშირებულია წყლის მოლეკულის ექვს
ქანგბადის ატომთან. Al—O ქიმიური ბმის იონური ხასიათის შეფა-
სება, შეიძლება, თუ გამოვიყენებთ ქანგბადისა და ალუმინის ატომების
ელექტროუარყოფითობების (ე. უ.) სხვაობას

$$\text{ე. უ. (O)} - \text{ე. უ. (Al)} = 2$$

ამის საფუძველზე შეიძლება შევადგასოთ Al—O ქიმიური ბმის იო-
ნური ხასიათის პროცენტული წილის (ი. ხ. პ. წ.) მნიშვნელობა შემ-
დეგი განტოლებით:

$$\text{ი. ხ. პ. წ.} = 16 [\text{ე. უ. (O)} - \text{ე. უ. (Al)}] + 3,5 [\text{ე. უ. (O)} - \text{ე. უ. (Al)}]^2$$

ამ განტოლებით Al—O ქიმიურ ბმას აქვს 46%-ის ტოლი იონუ-
რი ხასიათი. შესაბამისად, 54% გადმოგვეცვს კოვალენტური ხასიათის
პროცენტს. აქედან გამომდინარე, Al—O ბმაში კოვალენტური ბმა
განპირობებული იქნება $6 \times 0,54 = 3,24$ ელექტრონით, რომლებიც გა-
დაცემულია ქანგბადის ექვსი ატომის მიერ ალუმინის სამმუხტიან იონ-
ზე. საბოლოოდ, ალუმინის ატომს ექნება $+3 - 3,24 = -0,24$ ტოლი
ელექტრონული მუხტი. რაც შეეხება ქანგბადის ატომებს, ყოველ მათ-

განს ექნება $+0,54$ მუხტი, მაგრამ, თუ მივიღებთ მხედვლობაში $O-H$ ბმის იონურ ხასიათს (39%); მაშინ ენგბადის ატომის საპროლოო მუხტი იქნება:

$$+0,54 - 2 \times 0,39 = -0,24$$

ქარქვენული
ბიზსნიქოთეკა

წყალბადის თითოეული ატომის მუხტი ტოლი იქნება $+0,39$.

მოცემული გამოთვლა წარმოადგენს კოორდინაციულ ნაერთებში შესაძლებელი პროცესის უხეშ მოდელირებას, სადაც ფაქტობრივად ადგილი აქვს ელექტროუარყოფითობების გათანაბრების ტენდენციას.

პოლინგის თეორია ვერ იძლევა საშუალებას აღვწეროთ კოორდინაციული ნაერთების სპექტრები და სხვა.

მიუხედავად ლ. პოლინგის შეხედულებების ნაკლისა, ამ მიდგომაში გამოყენებულია კოორდინაციული ნაერთების შექმნის დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმი, რომელიც გარკვეულწილად დამახასიათებელია ამ ნაერთებისათვის.

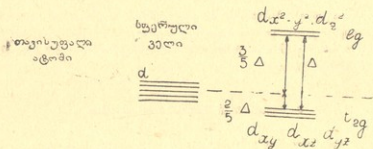
7. 3. კრისტალური ველის თეორია (კვთ)

თეორიის საფუძველს წარმოადგენს გერმანელი მეცნიერის გ. ბეტეს შრომა (1929 წ.), რომელიც კრისტალებში ატომური თერმების გახლეჩას ეხება. დიდი ღვაწლი ამ მიღვომის განვითარებაში აკრთეფ ეკუთვნის ჯ. ვან-ფლექს.

კვთ-ს თანახმად, ცენტრალურ ატომსა (იონსა) და ლიგანდებს შორის ურთიერთქმედება წმინდა ელექტროსტატიკურია. ლიგანდები განხილულია წერტილოვანი უარყოფითი მუხტების (ან წერტილოვანი დიპოლების) სახით, რომლებიც ცენტრალური იონის ირგვლივ ქმნიან გარკვეული სიმეტრიის მქონე ელექტრულ ველს. ველის მოქმედების შედეგად ადგილი აქვს ცენტრალური იონის d -ელექტრონების გადაგვარებული ენერგეტიკული დონის ქვედონებად გახლეჩას. აქ ჩვენ უნდა გავიხსენოთ, რომ ატომებში d -ელექტრონების დონე ხუთჯერად გადაგვარებულია და ლიგანდების ველის მოქმედების შედეგად გადაგვარება იხსნება: თუ ცენტრალურ ატომს გააჩნია ერთი d -ელექტრონი, მაშინ გახლეჩის ხასიათი ადვილად შეიძლება დადგინდეს. იმ შემთხვევაში, თუ ელექტრული ველი სფერულ-სიმეტრიულია, მაშინ უარყოფითი მუხტების განზიდვითი ურთიერთქმედების გამო ადგილი აქვს

d -ენერგეტიკული დონეების ერთობლიობის გადაადგილების უფრო მაღალი ენერგიების არეში (დაახლოებით 20—40 ე. ვ.-ით). თუ ელექტრული ველის სიმეტრია სფერულ ველთან შედარებით დაბალია, მაშინ ადგილი აქვს გადაგვარებული d -დონეების ერთობლიობის წყვეტას რამდენიმე ქვედონეზე. ასე, მაგალითად, თუ ველი ოქტაედრულია (ლიანდები განლაგებულია ოქტაედრის წვეროებზე), მაშინ d -დონეების ერთობლიობა გაიხლიჩება t_{2g} და e_g დონეებად (იხ. ნახ. 7.01).

ოქტაედრული კავში



ნახ. 7.01. ელექტრული ველის მოქმედების სქემა d -ენერგეტიკულ დონეზე.

პირველს შეესაბამება d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ორბიტალები და მეორეს— $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ორბიტალები. d_{z^2} და $d_{x^2-y^2}$ ორბიტალები წარმოადგენენ ეკვივალენტურ ორბიტალებს, რადგანაც d_{z^2} (დეკარტის სისტემაში) $= d_{3z^2-r^2} = d_{x^2-y^2}$ ე. ი. d_{z^2} შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც $d_{z^2-x^2}$ და $d_{z^2-y^2}$ წრფივი კომბინაცია. $d_{x^2-y^2}$ და d_{z^2} ორბიტალების უფრო ძლიერ განზიდვას ლიანდებისაგან ადვილად გავიგებთ, თუ წარმოვიდგენთ ცენტრალურ იონს და მის ირგვლივ ოქტაედრულად განლაგებულ ლიანდების სისტემას. ცენტრალური იონის ლიანდებთან ურთიერთქმედება გაიზომება გახლეჩის სიდიდით, რომელიც ჩვეულებრივად

აღნიშნება Δ ან $10 Dq$ საშუალებით*. ოქტაედრული კომპლექსისათვის Δ უდრის:

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g})$$



როდესაც t_{2g} და e_g დონეების ყველა ელექტრონული ადგილი შევსებულია, მაშინ d^{10} ელექტრონულ სისტემას ექნება სფერულ სიმეტრია და ძალაშია სიმძიმის ცენტრის თეორემა:

$$4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 10\varepsilon_0 \quad (7.03)$$

სადაც ε_0 არის სფერული სიმეტრიის ელექტრული ველის გავლენით გამოწვეული d -ენერგეტიკულ დონეთა ერთობლიობის გადაადგილება მაღალი ენერგიების უბანში.

$E(e_g)$ და $E(t_{2g})$ წევრებთან რიცხობრივი კოეფიციენტები შეესაბამება ელექტრონების რაოდენობას, რომლებიც განლაგდება სათანადო დონეებზე.

ამ მონაცემების საფუძველზე შეიძლება განისაზღვროს სტაბილიზაციის (x) და დესტაბილიზაციის (y) ენერგიები:

$$x = \varepsilon_0 - E(t_{2g}); \quad y = E(e_g) - \varepsilon_0 \quad (7.04)$$

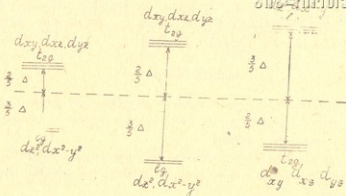
$$x = \frac{2}{5}\Delta = 4Dq; \quad y = \frac{3}{5}\Delta = 6Dq \quad (7.05)$$

კოორდინაციულ ნაერთებში ყველაზე ტიპურ კონფიგურაციას წარმოადგენს ტეტრაედრული და ოქტაედრული გეომეტრიის მქონე სისტემები. ოქტაედრულ კომპლექსში t დონე ენერგეტიკულად უფრო დაბლაა განლაგებული e დონესთან შედარებით. ტეტრაედრულ კომპლექსში შებრუნებული სურათია (იხ. ნახ. 7.02).

საერთოდ, $|\Delta_{\text{ოქტ.}}| > |\Delta_{\text{ტეტრ.}}|$. წერტილოვანი მუხტების მოდელის მიხედვით

$$|\Delta_{\text{ოქტ.}}| \simeq \frac{9}{4} |\Delta_{\text{ტეტრ.}}| \quad (7.06)$$

* ენერგეტიკული დონეების გახლეჩა აღნიშნულია $10Dq$ სიდიდით იმის გამო, რომ შეინარჩუნოთ მთელი რიცხვა კოეფიციენტები e -და t -ენერგეტიკული დონეებისათვის.



ნახ. 7.02. d-ენერგეტიული დონის გახლეჩა ტეტრაედრულ, კუბურ და ოქტაედრულ ველურ ველებში.

7. 3. 1. ელექტრონების განაწილება გახლეჩილ ენერგეტიულ დონეებზე

ჩვენ უკვე აღვნიშნეთ, რომ ოქტაედრული სიმეტრიის მქონე ელექტრული ველის მოქმედებით ადგილი აქვს d დონის გახლეჩას t_{2g} და e_g დონეებად. ელექტრონების განაწილება ამ დონეებზე დამოკიდებულია ველის სიძლიერეზე, ელექტრონებს შორის მიმოცვლით და ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებაზე. განვიხილოთ ელექტრონების განაწილება სუსტი და ძლიერი ოქტაედრული ველების შემთხვევებში.

სანამ გადავალთ ზემოთ აღნიშნული შემთხვევების გარჩევაზე, განვიხილოთ „მიმოცვლითი“ და ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებები, რომლებიც ელექტრონულ სისტემაში ვლინდება. ჯამურად ეს სიდიდე, რომელიც P -თი არის აღნიშნული, ცნობილია გაწყვილების ენერჯიის სახელწოდებით. P უდრის ელექტრონული სისტემების ენერჯიების სხვაობას დაბალსპინიან (სპინკომპენსირებულ) და მაღალსპინიან (სპინთავისუფალ) მდგომარეობაში.

ელექტრონების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება წარმოადგენს განზიდვას, რომელიც დაძლეულ უნდა იქნეს ნახევრად შევსებულ ენერგეტიკულ დონეზე მეორე ელექტრონის მოხვედრისას. ამ მოცვლითი — ურთიერთქმედება გაიზომება იმ ენერგიით, რომელიც საჭიროა იმისათვის, რომ პარალელურსპინიანმა ელექტრონებმა სპინიანი თავიანთი სპინების მიმართულემა ანტიპარალელურზე. P სიდიდე გამოისახება განტოლებით

$$P_{\text{მიმოც.}} = kn(n-1) \quad (7.07)$$

სადაც k პროპორციულობის კოეფიციენტია და n — პარალელურსპინიანი ელექტრონების რიცხვი.

ჯ. ხუის მიხედვით, გაწყვილების ენერგია მოცემულია შემდეგი ცხრილის სახით (ორგელისა და გრიფიტის მონაცემები), რომელიც მოგვყავს შემოკლებით.

ცხრილი 7. 03.

ზოგიერთი მონაცემი გაწყვილების ენერგიაზე

dn	იონი	P განზ. კჯ/მოლი	P მიმოც. კჯ/მოლი	P კჯ/მოლი
d^5	Mn^{3+}	87,5	213,7	301,6
	Mn^{2+}	91,0	194,0	285,0
	Fe^{3+}	120,2	237,1	357,3
d^6	Mn^{1+}	73,5	100,6	174,1
	Fe^{2+}	89,2	139,8	229,0
d^7	Fe^{1+}	87,9	123,6	211,5

გავეცნოთ როგორ თანავარდობაშია გახლეჩის Δ ($10Dq$) და გაწყვილების P ენერგეები, სუსტი და ძლიერი ველების მოქმედების დროს.

სუსტგელიან კომპლექსში გახლეჩის ენერგია Δ ($10Dq$) ნაკლებია გაწყვილების P ენერგიაზე. ამის გამო, ამ სიდიდის გავლენა ელექტრონების განაწილებაზე დონეების მიხედვით არ არის გადამწყვეტი. კომპლექსებში, სადაც მოქმედებს ძლიერი ველი ($P < \Delta$), გაწყვილების

ენერჯის მხედველობაში მიღება ელექტრონების განაწილებაზე ენერ-
გეტიკულ დონეებზე აუცილებელია.

სუსტი ველის შემთხვევა. თუ მეტალის ცენტრალურ
ატომს d დონეზე გაჩნია ერთი ელექტრონი. მაშინ მატალიზაციის
ენერჯია უდრის $-4Dq$. t_{2g} მდგომარეობის სამი დონის შევსების
სტაბილიზაციის ენერჯია მიიღწევს მაქსიმალურ სიდიდეს:

$$3 \times (-4Dq) = -12Dq$$

e_g დონეების შევსება გამოიწვევს სტაბილიზაციის ენერჯის შემცირებასა და უკვე $d^5(t_{2g}^3 e_g^2)$ შევსების დროს ეს სიდიდე იქნება ნულის ტოლი. დაწყებული $d^5(t_{2g}^3 e_g^2)$ -დან იწყება სტაბილიზაციის ენერჯის ზრდა და იგი $-4Dq$ -დან მიიღწევს მაქსიმუმს $d^8(t_{2g}^6 e_g^2)$ დონისათვის ($-12Dq$) და შემდეგ კლებულობს. F ულამდე $d^{10}(t_{2g}^6 e_g^4)$ კონფიგურაციისათვის.

ძლიერი ველი. ძლიერ ველად ითვლება ისეთი ველი, რომლისთვისაც გახლენის ენერჯია მეტია ელექტრონების გაწყვილების ენერჯიაზე. ასეთი ვითარების დროს, ელექტრონებისათვის უფრო ხელსაყრელია t_{2g} დონის შევსება.

როდესაც t_{2g} დონეზე იმყოფება ოთხი ელექტრონი, მაშინ კრისტალური ველით სტაბილიზაციის ენერჯია ტოლი იქნება:

$$4 \times (-4Dq) + P$$

4 ელექტრონის გაწყვილების
ენერჯია დონეზე ენერჯია

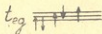
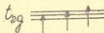
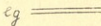
ასეთივე წესით იზრდება კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერჯია t_{2g}^2 და t_{2g}^4 კონფიგურაციებისათვის. ამის შემდეგ უკვე ივსება e_g დონე და სტაბილიზაციის ენერჯია კლებულობს ანალოგიურა ვით. მსგავსი მიდგომით შეიძლება გამოვთვალოთ კრისტალური ველით სტაბილიზაციის ენერჯია სხვადასხვა სიმეტრიის მქონე ველებისათვის.

7. 3. 2. მაგნიტური თვისებები

კრისტალური ველის თეორიის საფუძველზე შეიძლება გავიგოთ კოორდინაციული ნაერთის მაგნიტური თვისებების დამოკიდებულება კრისტალური ველის სიძლიერეზე. განვიხილოთ ცენტრალური ატომი რომელსაც ნახევრად შევსებული d უჯრედი აქვს (d^5). ვაქცავთ, რომ ლიგანდები ქმნის ოქტაედრს ცენტრალური იონის ირგვლივ, მაშინ

ვადგვარებული d ენერგეტიკული დონე გაიხლიჩება ორ e_g და t_{2g} დონეებად. სუსტი ველის შემთხვევაში ელექტრონების სპინები განლაგდებიან ერთმანეთის პარალელურად თანაბრად e_g და t_{2g} დონეებზე. ყოველ ელექტრონს დაიკავებს ერთი ელექტრონი, ე. ი. სუსტ ველში ცენტრალური იონის მაგნიტური მომენტი არ შეიცვლება (იხ. ნახ. 7.03) აღმდგომ, ძლიერი ველის მოქმედებით, გახლიჩის ხასიათი დარჩება უცვლელი, მაგრამ დონეებს შორის ენერგეტიკული სხვაობა გაიზრდება და ელექტრონების განაწილება დონეებს შორის იქნება არსებითად განსხვავებული.

t_{2g} იონის ორი ქვეუჯრედი შეივსება მთლიანად (ორ-ორი ელექტრონით). მესამე იქნება შევსებული სანახევროდ. ე. ი. ძლიერ ველში ცენტრალური იონის პარამაგნეტიზმი სუსტ ველთან შედარებით მნიშვნელოვნად შემცირდება. ნათქვამის საილუსტრაციოდ, სუსტი და ძლიერი ველის მოქმედების სქემა მოცემულია 7.03 ნახაზზე.



სუსტი ველის

შემთხვევა

მაღალსპინიანი

კომპლექსი

ძლიერი ველის

შემთხვევა

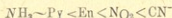
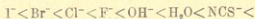
დაბალსპინიანი კომპლექსი

ნახ. 7.03. ელექტრონების განაწილება t_{2g} და e_g ენერგეტიკულ დონეებზე სუსტ და ძლიერ ველებში

7. 3. 3. სპექტროქიმიური რიგი

გახლიჩის სიდიდე Δ შეიძლება განსაზღვროთ კოორდინაციული ნაერთების ელექტრონული სპექტრების შესწავლით. ჩატარებული კვლევებით დადგენილია, რომ კომპლექსის $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ შთანთქმის ზოლი

ხილულ არეში მოთავსებულია 20000 სმ⁻¹-თან, რაც შეიძლება დევე-კავშირით ნაერთის t_{2g} -ელექტრონის აგზნებას *eg* ენერგეტიკულ დონეზე. ამ ზოლის სიხშირის შესაბამისი ენერგიე $h\nu$ კომპლექსისა 2,5 ე. ვ.) განსაზღვრავს Δ (10Dq) სიდიდეს ტიტანის კომპლექსისათვის. ასეთი ექსპერიმენტული მონაცემებისა და გამოთვლების საფუძველზე არის შედგენილი ლიგანდების მოქმედების განმსაზღვრელი სპექტროქიმიური რიგი, სადაც ლიგანდების „სიძლიერე“ მარცხნიდან მარჯვნივ მატულობს:



აქ მოცემული რიგის თანმიმდევრობა ძირითადად დამოკიდებული არ არის ცენტრალური იონების ბუნებაზე. გახლეჩილ დონეთა ენერგიების სხვაობა განაპირობებს ელექტრონული სპექტრის გრძელტალღოვან უბანში შთანთქმის ზოლის მდებარეობას და ეს სიდიდე (ველის მოქმედების სიძლიერე) მერყეობს 1—5 ელექტრონვოლტამდე.

ქვემოთ მოტანილია 7.04 ცხრილი, სადაც მოცემულია კრისტალური ველით გახლეჩის ენერგიები ზოგიერთი კომპლექსისათვის.

ც ხ რ ი ლ 7. 04.

კრისტალური ველის გახლეჩის ენერგიები

კომპლექსი	10Dq კრისტალური ველი მოლ ⁻¹	ე. ვ. მოლ ⁻¹
[Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺	243	2,52
[TiF ₆] ³⁻	203	2,10
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	208	2,15
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	258	2,67
[Cr(CN) ₆] ³⁻	318	3,29
[Cr(CO) ₆] ³⁺	409	4,24
[Fe(CN) ₆] ³⁻	419	4,34
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	404	4,18
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	218	2,26
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	274	2,84
[Co(CN) ₆] ³⁻	416	5,66
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	102	1,06
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	129	1,34
[CrCl ₆] ³⁻	158	1,64
[CrF ₆] ³⁻	182	1,89
[MoCl ₆] ³⁻	230	2,38

გახლეჩის ენერჯის განხილვის დროს არ შეიძლება არ აღინიშნოს ამ სიდიდის პირობითი ხასიათი. საკმე ისაა, რომ ძლიერი ველი ურველთვის არ გულისხმობს კომპლექსში ძლიერი ქიმიური ურველთის სუსტი ველის სუსტი ქიმიური ბმების განხორციელებას დადგენილია, რომ ძლიერი ველის პირობებში ჩნდება სპინ-კომპენსირებული, ხოლო სუსტი ველებისათვის დამახასიათებელია სპინ-თავისუფალი კომპლექსები.

7. 3. 4. გახლეჩის ენერჯის თეორიული გამოთვლა

კრისტალური ველის თეორიით ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდებს შორის ურთიერთქმედება შეიძლება დაეახასიათოთ, როგორც ლიგანდების (წერტილოვანი მუხტების, დიპოლების) მოქმედებით გამოწვეული ცენტრალური ატომის ელექტრონული სისტემის შესწოთება.

შესწოთების თეორიის გამოყენებით უნდა ამოიხსნას სეკულარული განტოლება და მის საფუძველზე მიღებული მეხუთე რიგის (d -ელექტრონული დონის ხუთჯერადი გადაგვარება) დეტერმინანტი. ჩვენ არ შეეჩერდებით ამ ამოცანის დეტალურ განხილვაზე (იხ. Берсукер И. В., Электронное строение и свойства координационных соединений).

მხოლოდ მოვიყვანოთ ზოგიერთ შედეგს.

საკითხის თეორიული ანალიზი ცხადყოფს, რომ ლიგანდების მოქმედების შედეგად ხუთჯერადი გადაგვარებული D -თერმი კუბური სიმეტრიის მქონე ლიგანდების ველში ვანიცდის გახლეჩას ორჯერადი (E_g) და სამჯერადი (T_{2g}) გადაგვარებულ ორ თერმად. ენერგეტიკულად უმაღლესია T_{2g} -თერმი.

კუბური სიმეტრიის (კუბი, ოქტაედრი, ტეტრაედრი) მქონე ლიგანდების ველში გახლეჩის სიდიდე Δ , რომელიც წარმოადგენს e_g და t_{2g} ენერგეტიკულ დონეთა სხვაობას გამოსახულია შემდეგი ფორმულით:

$$\Delta = -\frac{5}{3}eqF_4(R_0) \quad (7.08)$$

(7.08) განტოლება მართებულია ისეთი შემთხვევისათვის, როდესაც ლიგანდები განხილულია წერტილოვანი მუხტების (q) სახით.

$$\Delta = -\frac{5}{3}e|F_4'(R_0) \quad (7.09)$$

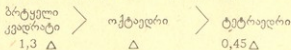
(7.09) ფორმულა მოცემულია ლიგანდებისათვის—~~წარტილებული~~ დიპოლებისათვის (აქ μ დიპოლური მომენტი). (7.08) და (7.09) განტოლებებში e -ელექტრონის მუხტი, $F_4(R_0)$ და $F_4'(R_0)$ სლექტრონდონის პარამეტრი და მისი წარმოებული.

(7.08) და (7.09) განტოლებებიდან ჩანს, რომ ~~ბმმ ბმმ ბმმ ბმმ ბმმ ბმმ ბმმ~~ დამოკიდებულია ლიგანდების მუხტის სიდიდეზე q -ზე (ან დიპოლური მომენტის სიდიდეზე), ცენტრალურატომსა და ლიგანდებს შორის მანძილზე R_0 და nd ელექტრონის ტალღური ფუნქციის ეფექტურ პარამეტრ α -ზე ($\alpha = \frac{Z}{a_0}$, Z — ბირთვის მუხტი; a_0 — წყალბადის ატომის პირველი წრიული ორბიტის რადიუსი), რომელიც ახასიათებს ცენტრალურ ატომს.

(7.08) და (7.09) ფორმულები მიახლოებითია, მაგრამ მათი გამოყენებით შეიძლება გარკვეული შედეგების მიღება.

d -ელექტრონულ დონეთა გახლეჩის ენერგია დამოკიდებულია რამდენიმე ფაქტორზე: ცენტრალური ატომის დადებითი მუხტის გაზრდით, კრისტალური ველის თეორიით მოსალოდნელია გახლეჩის ენერჯიის სიდიდის ზრდა. ექსპერიმენტი ადასტურებს ამ დასკვნას მხოლოდ ნაწილობრივ. განსაკუთრებით, ეს ეხება ისეთ კომპლექსებს, რომლებშიც ხორციელდება π -ბმები.

გახლეჩის ენერჯიის სიდიდეზე არსებით გავლენას ახდენს ლიგანდების ბუნება, განლაგება და რაოდენობა. ლიგანდების ბუნების გავლენა მოცემულია სპექტროქიმიური რიგის სახით. კომპლექსების გეომეტრიის გავლენა გახლეჩის ენერგიაზე ჩანს შემდეგი რიგიდან:



7.4. σ - და π -ქიმიური ბმები კოორდინაციულ ნაერთებში

σ -ბმები: ტიტანის სამმუხტიანი იონი Ti^{3+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$ წყლის მოლეკულებთან ქმნის მტკიცე კოორდინაციულ იონს.

ლოკალიზებული წყვილების მეთოდის გამოყენებით შეიძლება $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$ კომპლექსის შემდეგნაირად დახასიათება.

გამოვიყენოთ ტიტანის d -, s -და p -შემდეგი ორბიტალები; $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$. თუ ჩვენ გავითვალისწინებთ ელექტრონული ორბიტალების ჰაბრიდიზაციას, მაშინ მივიღებთ ექვს ეკვივა-

ლენტურ ჰიბრიდულ d^2sp^3 ორბიტალს, რომლებიც მიმართულია ოქტაედრის წვეროებისაკენ. ამ ორბიტალებს უნარი აქვს შექმნან σ -ბმები პრობლემის სათანადო ანალიზის ჩატარების შედეგად, მივიღებთ ტიტანის ატომის ექვს ტალღურ ფუნქციას, რომელზედაც შემოვიყვანოთ წყლის მოლეკულის 12 ელექტრონი:

ს. ი. ბ. ლ. ი. რ. თ. ე. კ. ა.

$$\psi_1 = \frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_x \quad (7.10)$$

$$\psi_2 = -\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_y \quad (7.11)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_x \quad (7.12)$$

$$\psi_4 = -\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_y \quad (7.13)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{3}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_z \quad (7.14)$$

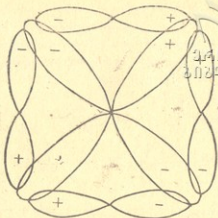
$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_z \quad (7.15)$$

ტიტანის ჰექსაჰიდრატში ცენტრალური ატომი დაკავშირებულია ლიგანდებთან σ -ბმებით.

π -ბმები. d -ორბიტალებს აქვს უნარი შექმნას π -ქიმიური ბმები. ეს განსაკუთრებით ეხება d_{xy} , d_{xz} და d_{yz} ორბიტალებს,

ასე მაგალითად, თუ ცენტრალური ატომი ხასიათდება d_{xy} -ორბიტალით და ის ქმნის კვადრატულ კომპლექსს ლიგანდებთან მაშინ შეიქმნება შემდეგნაირი π -ქიმიური ბმები (იხ. ნახ. 7.03ა).

იმ შემთხვევაში, როდესაც ლიგანდის უარყოფითი მუხტი ნაწილობრივ გადავა ცენტრალურ ატომზე, მაშინ ამ ბმას უწოდებენ დონორ-აქცეპტორულ π -ბმას. თუ შესაძლებელია ცენტრალური ატომიდან ელექტრონული მუხტის გადასვლა, მაშინ ასეთ ბმას უწოდებენ დატიურ π -ბმას. საგულისხმოა, რომ π -ბმების შექმნა ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდებს შორის აღიღებს d -დონეთა გახლეჩის ენერჯიის სიდიდეს.



ნახ. 7.03a. π -ბმების წარმოქმნის სქემა ბრტყელ კვადრატულ კომპლექსში

7. 5. მოლეკულური ორბიტალური თეორიის მიმოხილვა

მოლეკულური ორბიტალების თეორიის თანახმად, კოორდინაციული ნაერთის ძირითადი ნაწილი—ცენტრალური ატომი და ლიგანდები წარმოადგენს ერთიან სისტემას, რომლის ტალღური ფუნქცია შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი განტოლებით:

$$\psi = a \cdot \psi_0 + b \cdot \psi \quad (7.16)$$

ცენტრალური ლიგანდების
 ატომის ტალღური
 ტალღური ფუნქცია
 ფუნქცია

ლიგანდების ჯგუფის ტალღური ფუნქცია წარმოვადგინოთ ცალკეული ლიგანდებისათვის დამახასიათებელი ფუნქციების წრფივი კომბინაციის სახით;

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n \quad (7.17)$$

ამოცანის გამარტივების მიზნით, მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული მოთხოვნა ψ_0 და ψ ტალღური ფუნქციების მიმართ, რომ მათ ჰქონდეთ სიმეტრიის ერთნაირი ნიშნები. სწორედ, ამის გამო, ლიგანდების სისტემის დამახასიათებლისათვის შეადგენენ ჯგუფურ ორბიტ-

ტალეზს, რომლებიც წარმოადგენენ ატომური ორბიტალების წრფე კომბინაციებს. ეს სისტემა გარდაიქმნება სიმეტრიის გარკვეული ტიპის მიხედვით.

ლიტერატურაში მოყვანილია ცხრილები, სადაც მოცემულია ტალეზის ლური ფუნქციების წრფივი კომბინაციები, რომლებიც გარდაიქმნება სიმეტრიის გარკვეული ტიპების მიხედვით.

საერთოდ, თუ ψ_0 და ψ უპასუხებს სიმეტრიის გარკვეულ მოთხოვნებს, მაშინ ამოცანის შესაბამის დეტერმინანტს ექნება შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} H_{00}-E & H_{01}-EG_{01} \\ H_{10}-EG_{10} & H_{11}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (7.18)$$

ამ დეტერმინანტში წარმოდგენილი სიდიდე $G_{01} = G_{10}$ ცნობილია ჩვეულებრივ გადაფარვის ინტეგრალის სახელწოდებით. დანარჩენი წევრების მნიშვნელობები ჩვეულებრივია. სისტემის ენერჯისათვის (7.18) დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ შემდეგ გამოსახულებას:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2(1-G_{01})^2} [H_{00} + H_{11} - 2H_{01}G_{01} \pm \{(H_{00} - H_{11})^2 + 4[H_{01}^2 + H_{00}H_{11}G_{01}^2 - H_{01}G_{01}(H_{00} + H_{11})]\}^{1/2}] \quad (7.19)$$

იმ შემთხვევაში, როდესაც ψ_0 და ψ ფუნქციებს შორის გადაფარვა არ არის, მაშინ $G_{01} = H_{01} = 0$ და $E_1 = H_{00}$, $E_2 = H_{11}$. აღნიშნული ორი ენერგეტიკული დონე უპასუხებს არაბმის მდგომარეობას.

მაშინ, როდესაც ადგილი აქვს ψ_0 და ψ ფუნქციების გადაფარვას, სისტემის ენერგეტიკული დიაგრამა ხასიათდება ბმის (უძდაბლესი) და ანტიბმის (გამთიშავი) დონეებით.

ბმის შემთხვევაში კოორდინაციული ნაერთებისათვის ვლინდება ბმის სუსტი კოვალენტობის შემთხვევა, რომელიც უპასუხებს

$$\frac{H_{01}}{H_{11} - H_{00}} < 1 \quad (7.20)$$

ასეთ პირობებში (7.19) ვანტოლებიდან მივიღებთ E_1 და E_2 ენერჯებისათვის შემდეგ გამოსახულებებს:

$$E_1 \approx H_{00} + \frac{(H_{01} - H_{00}G_{01})^2}{H_{00} - H_{11}} \quad (7.21)$$

$$E_2 \approx H_{11} - \frac{(H_{01} - H_{11}G_{01})^2}{H_{00} - H_{11}} \quad (7.22)$$

(7.21) და (7.22) გამოსახულებებს შეიძლება მივცეთ განსაკუთრებული ფორმა, თუ გამოვიყენებთ მალიკენ-ვოლფსბერგისა და პელმპროლის მიახლოებას, რომლის თანახმად

$$H_{01} = (H_{00} + H_{11})G_{01}$$

აქედან გამომდინარე,

$$E_1 \simeq H_{00} + \frac{H_{11}^2}{H_{00} - H_{11}} G_{01}^2 \quad (7.24)$$

$$E_2 \simeq H_{11} - \frac{H_{00}^2}{H_{00} - H_{11}} G_{01}^2 \quad (7.25)$$

შემოთ მოყვანილი ფორმულებიდან კარგად ჩანს, რომ E_1 და E_2 ენერგიები არსებითად დამოკიდებულია ჯგუფური გადაფარვის ინტეგრალის კვადრატზე.

თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ G_{01} შედგება რადიალური ($G_{01})_r$ და კუთხური ($G_{01})_a$ ნაწილებისაგან და G_{01} შეიძლება გამოვსახოთ ამ სიდიდეთა ნამრავლის სახით, მაშინ

$$G_{01} = (G_{01})_r \cdot (G_{01})_a \quad (7.26)$$

ამ ვანტოლებაში ($G_{01})_r$ დამოკიდებულია მხოლოდ მანძილზე ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდებს შორის, მაშინ, როდესაც ($G_{01})_a$ დამოკიდებულია ნაერთის გეომეტრიაზე.

კოორდინაციული ნაერთების ლიგანდების თეორიის ერთ-ერთი მიახლოებითი ვარიანტი—კუთხური გადაფარვის მოდელი ხშირად გამოყენებულია ამ ნაერთების აღსაწერად.

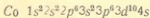
7.6. იან-ტელერის ეფექტი

3. ეტკინსი თავის წიგნში „კვანტები“ (მითითებულია ლიტერატურაში) გამოთქვამს მოსაზრებას: იმ პირებისათვის, ვისაც ჰგონია, რომ ბუნება ცდილობს შექმნას უმაღლესი სიმეტრიის მქონე სისტემები, იან-ტელერის თეორემა წარმოადგენს მწარე სინამდვილეს. მართლაც, იან-ტელერის დებულების თანახმად, ზოგიერთ შემთხვევაში მაღალი სიმეტრიის მქონე არაწრფივი მოლეკულებისათვის დამახასიათებელია შინაგანი არამდგრადობა და მათ აქვთ უნარი შეამცირონ თავისი ენერ-

გია უფრო დაბალი სიმეტრიის მქონე სისტემაში გადასვლის საშუალებით.

იან-ტელერის ეფექტს დიდი მნიშვნელობა აქვს ქიმიისათვის და კერძოდ, კოორდინაციული ნაერთებისათვის. მისი გამოვლინება სიკურ მაგალითს წარმოადგენს კობალტის დადებითი იონის მონოლიგანდიანი ოქტაედრული კომპლექსები.

როგორც ცნობილია, კობალტის ატომი ხასიათდება შემდეგი ელექტრონული კონფიგურაციით:



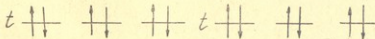
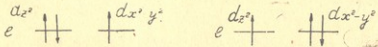
ამ ატომის იონურ მდგომარეობაში გადასვლისას იგი გარე გარსში ინარჩუნებს 9 ელექტრონს



Co^{2+} იონის ლიგანდების ოქტაედრულ ველში მოხვედრისას ადგილი აქვს d -დონის გახლეჩას ორ ქვედონედ:

$$d^7 \xrightarrow{\text{ოქტაედრული ველის მოქმედებით}} t^6 e^1$$

კონფიგურაცია $t^6 e^1$ არის გადაგვარებული, რადგანაც e დონე შეიძლება ორგვარად შეივსოს (ნაჩვენებია სქემაზე).



a

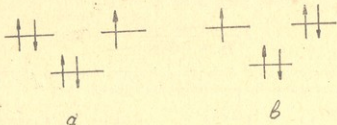
b

არსებული გადაგვარება შეიძლება მოიხსნას, თუ ადგილი ექნება კოორდინაციული მრავალწახნაგოვანი სისტემის დეფორმაციას. ოქტაედრის დეფორმაციის ერთ-ერთი მიზეზი ის არის, რომ ელექტრონული სიმკვრივე π ღერძზე მეტი იქნება d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ დონეების დასახლე-

ბმათვის d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ დონეების დასახლებასთან შედარებით ამის გამო, უარყოფითად დამუხტული ლიგანდები განლაგებული ლიგანდებზე ეცლება დაშორდეს ერთმანეთს და ლიგანდები ეკვატორულ სიბრტყეში კი დაუახლოვდეს ცენტრალურ იონს. იან-ტელურის ეფექტის შედეგად ოქტაედრული აგებულების კოორდინაციის ცენტრის იონის სფერული ტეტრაედრალურ ბიბირამიდაში, რომლის ლიგანდების ველი ხსნის გადაგვარებას— d_{z^2} და $d_{x^2-y^2}$ ენერგეტიკული დონეები უკვე აღარ თანხვდება ერთმანეთს.

საგულისხმოა, რომ იან-ტელურის ეფექტი აგრეთვე შეიძლება განხორციელდეს ორგანულ ქიმიურ ნაერთებში. კერძოდ, ბენზოლის კათიონი $C_6H_6^+$ კარგავს თავის სიმეტრიას იან-ტელურის ეფექტის გამო.

მოლეკულის ენერგეტიკული დონეები გადაგვარებულია, რაც კარგად ჩანს სქემიდან:



თუ ბენზოლის კათიონის სიმეტრია შემცირდება, ამით მოიხსნება გადაგვარებაც.

თ ა ვ ი VIII

მოლაქულავის რეაქციისუნარიანობა

ქიმიისათვის მოლეკულების რეაქციისუნარიანობა ერთ-ერთი ცენტრალური პრობლემაა.

მოლეკულის რეაქციისუნარიანობის დახასიათება ჰიუკელის მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის ფარგლებში შეიძლება მოლეკულური დიაგრამის პარამეტრების, აგრეთვე ზღვრული ორბიტალების გამოყენებით და ე. წ. ლოკალიზაციის ენერჯის გამოთვლის მონაცემების საფუძველზე.

ამ ნაწილში ჩვენ განვიხილავთ ზოგიერთ დებულებას, რომლებიც მოლეკულების სიმეტრიისა და ენერგეტიკული დონეების დახასიათების გამოყენებას ეფუძნება.

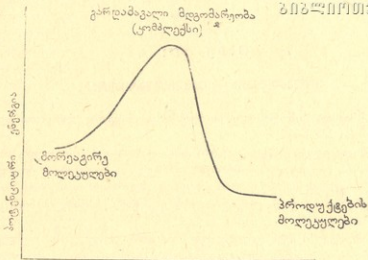
მოლეკულების სიმეტრიის გათვალისწინებით, რეაქციისუნარიანობის პრობლემის გარკვევისას მხედველობაშია მისაღები, რომ ასეთი მიდგომა შეიძლება განვახორციელოთ მხოლოდ შედარებით მარტივი, ე. წ. სინქრონული (შეთანხმებული) რეაქციებისათვის, როდესაც მორეაგირე რეაგენტების პროდუქტებად გარდაქმნა ერთ სტადიაში ხორციელდება.

8. 1. ბარლაკაული მდგომარეობა

მოლეკულების ქიმიური გარდაქმნები შეიძლება გავარკვიოთ გარდამავალი მდგომარეობის (კომპლექსის) თეორიის საფუძველზე. ამ თეორიის ძირითადი დებულებების თანახმად, მორეაგირე მოლეკულების (რეაგენტების) სისტემა ქმნის გარდამავალ კომპლექსს, რომელიც შემდგომში გარდაიქმნება რეაქციის პროდუქტებად. ამ გადასვლის სქემატური წარმოდგენა მოცემულია ნახ. 801-ზე. აქ მოყვანილია პოტენციური ენერჯის დამოკიდებულება რეაქციის კოორდი-

ნატისაგან. ნახ. 8.01-ზე მოცემული მრული ხასიათდება ორი მინიმუმითა და ერთი მაქსიმუმით, ეს უკანასკნელი შეესაბამება ვარდამავალ კომპლექსს (მდგომარეობას).

ქართული
ბიბლიოთეკა



ნახ. 8.01. პოტენციური ენერჯიის რეაქციის კოორდინატისაგან დამოკიდებულების მრული.

ზოგადად n ატომიანი სისტემის პოტენციური ენერჯია უნდა გამოისახოს ე. წ. პიპერზედაპირით, რომლის განზომილება უდრის $3n-6$ (ან $3n-5$ ხაზობრივი მოლეკულისათვის).

ცნობილია, რომ n ატომიან მოლეკულას ახასიათებს ($n-6$) ან ($3n-5$) რბევები და შესაბამისი ენერგიები.

იმ შემთხვევაში, როდესაც მორეაგირე სისტემა შედგენილია ორი ატომისაგან (ე.წ. წრფივია), მაშინ პოტენციური ენერჯია დამოკიდებულია მხოლოდ ატომებს შორის r_{12} მანძილზე. ირატომიანი სისტემის პოტენციური ენერჯია შეიძლება განისაზღვროს მრულით, რომლის ანალიზურ გამოსახულებას მორზეს ფუნქცია ეწოდება. უფრო რთულ შემთხვევებში სისტემის პოტენციური ენერჯია უნდა გამოისახოს მრავალგანზომილებიანი ზედაპირით.

მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედების შედეგის დახასიათებისათვის საჭიროა ვიჭონიოთ ინფორმაცია პოტენციური ენერჯიის ზედა-

პირზე და ამ ზედაპირზე სისტემის მოძრაობის შესახებ. [სწორედ, ამასთან დაკავშირებით უნდა აღინიშნოს, რომ მორეაგირე სისტემის სიმეტრიის გავლენა ატომური ბირთვების მოძრაობაზე ვლინდება პოტენციური ენერჯიის ზედაპირზე.]

მოლეკულური სპექტროსკოპიის თეორიიდან ცნობილია, რომ მოლეკულაში ყველა სახის შინაგანი მოძრაობა შეიძლება დავიყვანოთ ნორმალურ რხევებზე. ამ რხევებს ახასიათებს სიმეტრიის გარკვეული მაჩვენებლები.

8. 2. რაჰსიის კოორდინატი

სისტემის გარდამავალი მდგომარეობის (კომპლექსი) განხილვისას შეიძლება მივიღოთ გამართლებული დაშვება, რომლის მიხედვით რეაქციის კოორდინატს წარმოადგენს ერთ-ერთი ნორმალური რხევა. ასეთი მიდგომის დროს, ჩვენ შეიძლება გავკვეთოთ სისტემის ჰიპერზედაპირი ამ ნორმალური რხევის (მოძრაობის) გასწვრივ და მივიღოთ პოტენციური ენერჯიის დამოკიდებულების მრუდი რეაქციის კოორდინატი-საგან. ამ მრუდის შესაძლებელი ფორმა მოცემულია ნახ 8.01-ზე.

ამასთან, დაშვებულია, რომ პოტენციური ენერჯიის ცვლილება ხორცილდება მხოლოდ რეაქციის კოორდინატით, ხოლო, რაც შეეხება, ბირთვების დანარჩენ მოძრაობებს (ნორმალურ რხევებს), მათი ენერჯია არის მინიმალური. ეს უკანასკნელი პირობა შეიძლება ჩაიწეროს შემდეგი განტოლების სახით:

$$\frac{\partial u}{\partial q_i} = 0; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial q_i^2} > 0$$

აქ q_i არის მდგომარეობის ნებისმიერი კოორდინატი, რეაქციის კოორდინატის q_r -ის გამოკლებით.

ენერჯიის წარმოებულს რეაქციის კოორდინატით $\frac{\partial u}{\partial q_r}$ ექნება არანულოვანი მნიშვნელობა ყველგან, გარდა ექსტრემალური წერტილებისა (მაქსიმუმი და მინიმუმი მრუდზე).

8. 3. მოლეკულური სისტემის სიმეტრია

ამავე პირობებისათვის, საკითხის სრული ანალიზი ცხადყოფს, რომ რეაქციის კოორდინატი q_r შეესაბამება მოლეკულის სრულსიმეტრიულ დაუყვანად წარმოდგენას.

თუ გავითვალისწინებთ მოლეკულის აგზნებული მდგომარეობის მონაწილეობას რეაქციის განხორციელებისას, მაშინ დრევევა, რომ ქიმიურ პროცესში მონაწილეობას მიიღებს მოლეკულის ისეთი აგზნებული მდგომარეობები, რომელთა სიმეტრია ისეთივეა, რა არის მდგომარეობის ძირითად მდგომარეობას.

ზოგადად, ზემოთ განხილული დებულებები ცნობილია რ. ბ. ვუდვორდისა და რ. ჰოფმანის მიერ მოცემული სიმეტრიის შენახვის წესების სახელწოდებით.

ჩვენ ადრე უკვე აღვნიშნეთ, რომ მოლეკულებს შორის ქიმიური რეაქციის წარმართვისათვის საჭიროა ამ ნაწილაკების სიმეტრიული თვისებებისა და ენერგეტიკული მანერებლების შესატყვისობა.

8. 4. მოლეკულური ორბიტალური ურთიერთქმედება

ადგილი გასაგებია, რომ მოლეკულებს შორის ქიმიური რეაქციის განხორციელებისათვის საჭიროა მათი ორბიტალების (სათანადო ელექტრონული ღრუბლების) გადაფარვა. მოლეკულური ორბიტალების ურთიერთქმედება მაშინაა ეფექტური, როდესაც ისინი ხასიათდება შესატყვისი სიმეტრითა და ახლომდებარე ენერგიებით.

როდესაც ერთმანეთს ხვდება ორი მოლეკულა, მაშინ ეფექტურია ერთ-ერთი მოლეკულის უმაღლესი შევსებულ ორბიტალის (უშო-ს) ურთიერთქმედება მეორე მოლეკულის უმაღლეს შევსებულ ორბიტალთან (უშო-თან). უმაღლეს შევსებულ და უმაღლეს შეუსვსებულ ორბიტალებს (ე. წ. სასაზღვრო ორბიტალებს) ჩვენ უკვე ვხვდებოდით ჰიუკელის მეთოდით სხვადასხვა მოლეკულების განხილვის დროს.

ზემოთაქვამი კიდევ უფრო ნათელი იქნება, თუ დავაკვირდებით შევსებული ორბიტალების მქონე მოლეკულების ურთიერთქმედების ენერგეტიკას. ასეთი ურთიერთქმედება არ იძლევა რაიმე ენერგეტიკულ მოგებას, ე. ი. არაეფექტურია. ამავე დროს, როდესაც ერთი მოლეკულის უმაღლესი შევსებული ორბიტალის ენერგეტიკული დონე და მეორე მოლეკულის შეუსვსებელი ორბიტალის დონე ახლოს არიან ერთმანეთთან, მაშინ ადგილი აქვს ენერგეტიკულ ეფექტს.

მოლეკულების სასაზღვრო ორბიტალების ენერგეტიკული დონეების მდებარეობის დიდი გავლენა ქიმიურ რეაქციებზე ჩამოაყალიბა იაპონელმა მეცნიერმა კ. ფუკუიმ.

ახლა განვიხილოთ სასაზღვრო ორბიტალების ურთიერთქმედების

რაოდენობრივი მხარე, რომელიც განავითარეს რ. პოფმანმა, მ. პ. ვანერ-
ზომ, ნ. დ. ეპიოტისმა და სხვ.

ვთქვათ, გვაქვს ორი მოლეკულა (რეაგენტი) A და B , რომლის ურთიერთქმედებას ვიხილავთ.

A მოლეკულას ახასიათებს Ψ_A ორბიტალი და E_A ენერგია დონე. შესაბამისად B -სათვის დამახასიათებელია Ψ_B და E_B სიდიდეები. ამასთან, მივიჩნით, რომ $E_A < E_B$.

დავუშვათ, რომ A და B რეაგენტების ურთიერთქმედებით მიიღება ახალი სისტემა $A-B$ და ძველი ორბიტალები Ψ_A და Ψ_B გარდაიქმნება ახალ ორბიტალებად Ψ_{A^*} და Ψ_{B^*} . ამასთან, ადგილი ექნება აგრეთვე ენერგეტიკული დონეების გარდაქმნებს:

$$\Psi_A \rightarrow \Psi_{A^*}; \quad E_A \rightarrow E_{A^*}$$

$$\Psi_B \rightarrow \Psi_{B^*}; \quad E_B \rightarrow E_{B^*}$$

Ψ_A ორბიტალიდან Ψ_{A^*} გადასვლისას ადგილი აქვს ენერჯის შემცირებას, ე. ი. $E_{A^*} < E_A$, ამავე დროს, Ψ_B მდგომარეობიდან გადასვლა Ψ_{B^*} მდგომარეობაზე დაკავშირებულია ენერჯის გაზრდასთან. ე. ი. $E_{B^*} > E_B$. აქ მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ პირველი პროცესი დაკავშირებულია სისტემის სტაბილიზაციასთან და მეორე პროცესი მის დესტაბილიზაციასთან. რეაგენტების ორბიტალების ურთიერთქმედება მოცემულია ქვემოთ მოყვანილი სქემით: (იხ. ნახ. 8.02).

ორბიტალების ურთიერთქმედებაზე განვითარებული თეორიით, სისტემის სტაბილიზაციისა და დესტაბილიზაციის ენერჯები მოცემულია შემდეგი ფორმულებით:

$$\Delta E_A = E_{A^*} - E_A = \frac{(H_{AB} - E_A S_{AB})^2}{E_A - E_B} \quad (8.01)$$

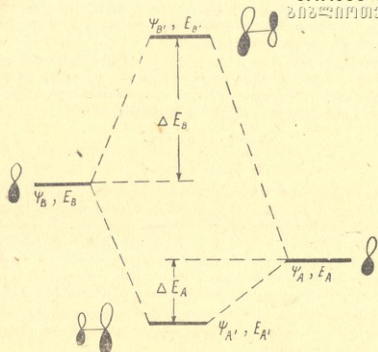
$$\Delta E_B = E_{B^*} - E_B = \frac{(H_{AB} - E_B S_{AB})^2}{E_B - E_A} \quad (8.02)$$

აქ განტოლებებში $H_{AB} = \int \Psi_A H \Psi_B d\tau$ არის ურთიერთქმედების გამომხატველი ინტეგრალი და S_{AB} — გადაფარვის ინტეგრალი.

(8.01 და 8.02) განტოლებების გამოყენება დასაშვებია, როდესაც $E_A \neq E_B$. როგორც მოცემული განტოლებებიდან ჩანს, ორბიტალებს შორის ურთიერთქმედება $E_A - E_B$ სხვაობის უკუპროპორციულია. შე-

ძღვება (8.01 და 8.02) ვანტოლებებს მიეცეთ უფრო მოხერხებული სახე, თუ ურთიერთქმედების ინტეგრალს H_{AB} გამოვსახავთ ვანტოლებით $H_{AB} = KS_{AB}$.

ეროვნული
ბიბლიოთეკა



ნახ. 8.02. A და B მოლეკულების ურთიერთქმედების სქემა.

$$\Delta E_A = \frac{(K - E_A)^2 S_{AB}^2}{E_A - E_B} \quad (8.03)$$

$$\Delta E_B = \frac{(K - E_B)^2 S_{AB}^2}{E_B - E_A} \quad (8.04)$$

იმ შემთხვევაში, როდესაც ψ_B და ψ_B მიეკუთვნება ერთ და იმავე ენერგეტიკულ დონეებს $E_A = E_B$ (გადაკვარების შემთხვევა), მაშინ ორბიტალებს შორის ურთიერთქმედება მაქსიმალურია და სტაბილიზაციის ენერჯიები გამოითვლება (8.01 და 8.02-დან) განსხვავებული ფორმულებით.

(8.03 და 8.04) ვანტოლებიდან გამომდინარეობს. რომ, თუ $E_A < E_B$, მაშინ აბსოლუტური მნიშვნელობებით $\Delta E_A < \Delta E_B$. განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც ψ_A და ψ_B ორბიტალები შევსებულია ელექტრონული წყვილებით, მაშინ ორბიტალების ენერჯიის კმედების შედგად ადგილი ექნება განზიდვას. ხშირად ამ ენერჯიის კმედების ენერჯიას უწოდებენ ოთხელექტრონულ დესტაბილიზაციას. განსხვავებული მდგომარეობის დროს, ე. ი. როდესაც ერთ-ერთი ორბიტალი შეიცავს ელექტრონულ წყვილს და მეორე ორბიტალი თავისუფალია, მაშინ ურთიერთქმედება დაკავშირებულია სისტემის სტაბილიზაციასთან. აგრეთვე სისტემის სტაბილიზაციას ექნება ადგილი, როდესაც ორივე ψ_A და ψ_B ორბიტალებზე იქნება თითო-თითო ელექტრონი. ამ ელექტრონების ურთიერთქმედება დაკავშირებულია სისტემის სტაბილიზაციასთან.

8. 5. კობანური ანარაგის წაღიარის გაერთიანების შემთხვევა

ამ მიზნისათვის გამოყენებულია კვანტური ქიმიის არაემპირიული და ნახევრად ემპირიული მეთოდები. კონკრეტულად კვანტურ-ქიმიური მიდგომით პოტენციური ენერჯიის ზედაპირის დახასიათება კარგად არის მოცემული ვ. ი. მინკინის, ბ. ი. სიმკინისა და რ. მ. მინიაევის წიგნში— „ორგანული ნაერთების კვანტური ქიმია. რეაქციების მექანიზმები“ (რუსულ ენაზე) მოსკოვი, ქიმია. 1986. გვ. 246 აქვე გარჩეულია გარემოს გავლენა რეაქციის მსვლელობაზე (სოლვატაციის ეფექტი) და ორგანული ნაერთებისათვის ძირითადი დამახასიათებელი რეაქციები: ჩანაცვლების, მიერთების, რადიკალური, პერიციკლური, ელექტრონისა და პროტონის გადატანის.

არაორგანული ნაერთების რეაქციისუნარიანობის შესახებ მკითხველმა შეიძლება მიმართოს ვ. პიუსის წიგნს „არაორგანული ქიმია. ნივთიერების აკუმულაცია და რეაქციისუნარიანობა“ (რუსული თარგმანი ინგლისურიდან). მოსკოვი. ქიმია. 1987. გვ. 696. სხვა წყაროები მოცემულია ლიტერატურის სიაში.

8. 6. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება და მოლეკულათშორისი ორბიტალები

მოლეკულების რეაქციისუნარიანობის დახასიათებისათვის მნიშვნელობა ენიჭება მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ენერჯიის შე-

ფასებას. ამ ამოცანის გადასაწყვეტად საჭიროა მოლეკულური ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული კომპლექსის ტალღური ფუნქციის (ორბიტალის) ცოდნა. ერთერთ გამართლებულ აზრს, რომელსაც შეიძლება მივმართოთ, წარმოადგენს ანალოგია მოლეკულური ურთიერთქმედების შედეგნასთან. როგორც ეიცით, მოლეკულური ურთიერთქმედების შესადაგენად ჩვენ ვხყენებთ ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციების მეთოდს.

მოლეკულათშორისი ორბიტალების შედგენისას შეიძლება გამოვიყენოთ მოლეკულური ორბიტალების წრფივი კომბინაციების მეთოდი.

განვიხილოთ მოლეკულათშორისი ტალღური ფუნქცია კომპლექსისათვის, რომელიც შედგენილია A და B მოლეკულებისაგან. ამ შემთხვევაში AB კომპლექსის i -ური ტალღური ფუნქცია შეიძლება ჩავწეროთ შემდეგი სახით:

$$\psi_i(AB) = \sum_k a_{ki} \psi_k(A) + \sum_l b_{li} \psi_l(B) \quad (8.05)$$

განტოლების პირველი წევრი წარმოადგენს A მოლეკულისათვის და მეორე წევრი — B მოლეკულისათვის დამახასიათებელ ორბიტალებს.

მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედების ენერჯიის შეფასება არსებითად გამართიებულია, როდესაც ძირითადი ურთიერთქმედებები განხორციელებულია ე. წ. ზღვრულ ორბიტალებს შორის.

თუ გავითვალისწინებთ ზემოგანხილულს და მოლეკულების ელექტრულ ასიმეტრიას, მაშინ ურთიერთქმედების ენერჯია მიახლოებით შეიძლება განისაზღვროს განტოლებით:

$$\Delta E_{AB} \approx E_{\text{ave}} + k_1 S_1^2 + k_2 S_2^2 + k_3 S_3^2 \quad (8.06)$$

(8.06) განტოლებაში პირველი წევრი აღრიცხავს A და B მოლეკულების წერტილოვანი მუხტების ურთიერთქმედებას. მეორე, მესამე და მეოთხე წევრები ზღვრული ორბიტალების განზიდვას და მიზიდვას. S_1 არის A მოლეკულის უმაღლესი ორმაგად დასახლებული ორბიტალის B მოლეკულის უმაღლესი ორმაგად დასახლებულ ორბიტალთან გადაფარვის ინტეგრალი. $k_1 S_1^2$ გადმოგვცემს განზიდვას, S_2 წარმოადგენს A მოლეკულის უმაღლესი ორმაგად დასახლებულ ორბიტალის B მოლეკულის უდაბლეს თავისუფალ ორბიტალთან გადაფარვის ინტეგრალს. $k_2 S_2^2$ გულისხმობს მიზიდვას, S_3 არის A მოლეკულის

თავისუფალი ორბიტალის B მოლეკულის უმაღლეს ორმაგად დაკავშირებულ ორბიტალთან გადაფარვის ინტეგრალი. $k_3 S_3^2$ გადმოგვცემს დაზიდვას.

(8.06) განტოლება მეტად მიახლოებითა, მაგრამ $\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{dt^2} + \psi = 0$ თანაფარდობის მოხერხებული გამოყენების მაგალითებში $\psi = \cos(\omega t)$ და $\psi = \sin(\omega t)$ მ. ვ. ვოლკენშტეინის, ი. ბ. გოლოვანოვისა და ვ. მ. სობოლევის წიგნში „მოლეკულური ორბიტალები ენზიმოლოგიაში“, სადაც დეტალურად არის გარჩეული ფრაგმენტში ψ ურთიერთქმედების საკითხები.

თ ა ვ ი I X

ქიმიური ბმის პარამეტრები

ქიმიური ბმა ერთნაირი ან განსხვავებული ბუნების მქონე ატომებს შორის ხასიათდება ისეთი პარამეტრებით, როგორცაა: ქიმიური ბმის სიმტკიცე, პოლარობა, მანძილები ატომებს შორის და სხვა. შევჩერდეთ ზოგიერთი ასეთი სახის სიდიდის დახასიათებაზე.

9. 1. ქიმიური ბმის სიმტკიცე

ამ თვისების საზომად მიჩნეულია ქიმიური ბმის დისოციაციის ენერჯია, ე. ი. ის ენერჯია, რომელიც საჭიროა ბმის დაშლისათვის:

$$A - A \frac{E_e(A_2)}{A + A} \quad (9.01)$$

$$A - B \frac{E_e(AB)}{A + B} \quad (9.02)$$

აღნიშნული რეაქციების გამოხატვისას ნაგულისხმევაა, რომ დაშლის დროს მიღებული ატომები იმყოფება ძირითად მდგომარეობაში.

ქიმიური ბმის ენერჯია შეიძლება საკმარისი სიზუსტით გამოვთვალოთ კვანტურ-ქიმიური მეთოდებით, შედარებით მცირერიცხოვანი ატომების შემცველი მოლეკულებისათვის.

საერთოდ, ქიმიური ბმის დისოციაციის ენერჯიის დასადგენად გამოყენებულია მოლეკულების შესწავლის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდები.

განვიხილოთ რამდენიმე ცხრილი, სადაც მოცემულია ერთნაირი და განსხვავებული ბუნების მქონე ატომებს შორის მარტივი და მრავალჯერადი ქიმიური ბმების ენერჯიები.

ცხრილი 9.01 გვიჩვენებს იმას, რომ დ. ი. მენდელეევის პერიოდული სისტემის ერთი ჯგუფის ფარგლებში შეიმჩნევა B_2 ტიპის მოლეკულებისათვის ქიმიური ბმის ენერჯის შემცირება B ელემენტის ატომური მასის გაზრდასთან ერთად. ეს კანონზომიერებას განსაზღვრავს რადგანაც მოლეკულის შემადგენელი ატომების მასის მატებასთან ერთად ადგილი აქვს ელექტრონების ღრუბლების გადაფარვის შემცირებას. აქ ჩვენ უნდა გავიხსენოთ, რომ ატომებს შორის ქიმიური ბმის ენერჯია გადაფარვის (არაორთოგონალობის) ინტეგრალის სიდიდის სიმბატურია. ამ ორ სიდიდეს შორის სიმბატობა ნიშნავს იმას, რომ, როდესაც ერთ-ერთი მათგანი მატულობს, მაშინ იზრდება მეორეც. იმ შემთხვევაში, თუ რომელიმე კლებულობს, მაშინ კლებულობს მეორეც.

თუ დავეუკვირდებით 9.01 ცხრილის მონაცემებს, მაშინ დავინახავთ, რომ ზემოაღნიშნული ზოგადი კანონზომიერებიდან არის გადახრებიც. ეს ეხება $N-N$, $O-O$ და $F-F$ მარტივ ქიმიურ ბმებს. მართლაც, მათ, როგორც ვხედავთ, შეექმნა და მეშვიდე ჯგუფის პირველ წევრებს უნდა ჰქონოდათ (201—240) კკოული მოლი⁻¹-ზე მეტი ქიმიური ბმის ენერჯიები, მაგრამ სინამდვილეში ეს ასე არ არის. ერთ-ერთ შესაძლებელ მიზეზად შეიძლება ჩავთვალოთ აზოტის, ენგბადისა და ფტორის ატომების ჩაეკტილი ელექტრონული წყვილების არსებობა, რომლებს შორის განვითარებულია ძლიერი ელექტრონული განზიდვა.

$$N \quad 1s^2 2s^2 2p^3$$

$$O \quad 1s^2 2s^2 2p^2 \quad x^2 p_y^2 p_z$$

$$F \quad 1s^2 2s^2 2p^2 \quad x^2 p_y^2 2p_z$$

აგრეთვე შეიძლება მოყვანილ იქნეს $N-N$, $O-O$ და $F-F$ ტრიალის ენერჯის სიდიდეთა თავისებურების განსხვავებული ახსნაც.

9.02 ცხრილში მოცემულია ერთნაირი და განსხვავებული ქიმიური ბუნების ატომებს შორის წარმოქმნილი ერთმაგი ბმის ენერჯიების სიდიდეები.

ცხრილის პირველ სტრიქონში და პირველ სვეტში მოცემულია ელემენტების სიმბოლოები წყალბადიდან ქლორამდე. გადაკვეთაზე მოყვანილია ქიმიური ბმის ენერჯიები კილოჯოულებით. ასე, მაგალითად, $H-H$ ბმის ენერჯია უდრის 458 კკოული.მოლი⁻¹, $H-C$ და $H-N$ შესაბამისად, 411 და 386 კკოული.მოლი⁻¹ და ა. შ.

თუ დავაკვირდებით წყალბადის ატომის მიერ შექმნილ ქიმიურ ბმებს, დავინახავთ, რომ ფტორწყალბადში ქიმიური ბმის ენერგია მაქსიმალურია, რაც ვასაგებია ამ წყვილში წარმოდგენილი ელემენტების თვისებებიდან. დაახლოებით ასეთივე კანონზომიერება შევამჩნევთ შემთხვევებისათვის.

განსხვავებული ატომებისაგან შექმნილ ქიმიურ ბმას აქვს პოლარული ხასიათი, რაც მოქმედებს მის ენერჯის სიდიდეზე.

შონაცემები, რომლებიც ეხება ჯერადი ქიმიური ბმების ენერჯიებს, მოცემულია 9.03 ცხრილში.

ცხრილი 9.03

ჯერადი ქიმიური ბმის ენერჯია კკოულეებით. მოლ⁻¹

ბმა	ბმის ენერჯია	ბმა	ბმის ენერჯია
C=C	602	N=N	418
C=C	835	N=N	942
C=O	799	C=N	615
O=O	494	C=N	887

თუ შევადარებთ მარტივ და ჯერად ქიმიური ბმების ენერჯიებს დავინახავთ, რომ ბმის ენერჯია ქიმიური ბმების რიცხვის სიმბატური სიდიდეა.

9. 2. ქიმიური ბმის პოლარობა

თუ ქიმიური ბუნებით განსხვავებული ორი ატომი ქმნის ბმას, მაშინ ასეთი ბმა იქნება აუცილებლად პოლარული. საკმე ისაა, რომ ყოველ ატომს აქვს გარკვეული უნარი მიიზიდოს ელექტრონი, ე. ი. გადავიდეს უარყოფითად დამუხტულ მდგომარეობაში. ატომის ეს თვისება გამოწვეულია იმით, რომ უმთავრესად ატომის ბირთვის მუხტი არ არის მთლიანად განეიტრალებული ელექტრონული გარსის მიერ, ე. ი. ატომის ბირთვის გააჩნია დადებითი ეფექტური მუხტი.

ატომის უარყოფით მდგომარეობაში გადასვლის უნარი ხასიათდება ელექტროუარყოფითობით.

ქიმიური ბმის პოლარობა ვლინდება იმაში, რომ მოლეკულაში იქმნება ელექტრული ასიმეტრიულობა. ამ დროს სისტემის დიპოლური და უარყოფითი მუხტების ცენტრები არ ემთხვევა ერთმანეთს, ე. ი. ისინი დაცილებულია ერთმანეთისაგან რაღაც r მანძილზე. მუხტების აბსოლუტურ სიდიდეს ვაგამრავლებთ r მანძილზე, გავაძლიერებთ დიპოლურ მომენტს.

$$\mu = er \quad (9.03)$$

ეს სიდიდე იქნება ქიმიური ბმის პოლარობის დამახასიათებელი და გაიზომება დებაებით ($10^{-18} CGSE$ —სისტემაში) ან კულონით მეტრზე ერთეულების ინტერნაციონალურ სისტემაში (Systeme International d'Units): ერთი დები (D) უდრის $3,336 \cdot 10^{-30}$ კულონი. მეტრზე (კლ. მ).

დავახასიათოთ პოლარული ბმის დიპოლური მომენტი შესაბამისი ტალღური ფუნქციის საშუალებით. მოლეკულური ორბიტალების მეტოდით შედგენილი ფუნქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ A ატომისა ψ_a და B ატომის ψ_b ტალღური ფუნქციების გამოყენებით;

$$\psi_+ = N(\psi_a + \lambda\psi_b) \quad (9.04)$$

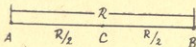
(9.04) განტოლებაში λ წარმოადგენს სიდიდეს, რომელზედაც არსებითად დამოკიდებულია დიპოლური მომენტი. ψ_+ არის ბმის ტალღური ფუნქცია. მისი შესაბამისი სიმკვრივე ρ უდრის

$$\rho = \psi_+^2 = N^2(\psi_a + \lambda\psi_b)^2, \quad (9.05)$$

როდესაც ψ_a და ψ_b ფუნქციები ნორმირებულია, მაშინ შეიძლება ადვილად მივიღოთ, რომ

$$N^2 = \frac{1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} \quad (9.06)$$

თუ A და B ატომებს შორის შემაერთებელი ხაზი ემთხვევა \bar{x} ღერძს და ელექტრული (უარყოფითი) მუხტის ცენტრი იმყოფება \bar{x} მანძილზე ატომთშორისი მანძილის შუაწერტილიდან, მაშინ





ქართული ენციკლოპედია
საქართველოს ენციკლოპედია

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int x \rho d\tau = \int x \psi_a^* \psi_b d\tau = \\ &= N^2 \left[\int x \psi_a^* \psi_a d\tau + \lambda^2 \int x \psi_b^* \psi_b d\tau + 2\lambda \int x \psi_a^* \psi_b d\tau \right] = \\ &= N^2 [\bar{x}_a + \lambda^2 \bar{x}_b + 2\lambda \bar{x}_{ab}] \end{aligned}$$

იმ შემთხვევაში, როდესაც ψ_a და ψ_b წარმოადგენს სუფთა s -, p -, d -, ... ორბიტალებს, მაშინ \bar{x}_a და \bar{x}_b (ე. ი. ψ_a და ψ_b ორბიტალებით დახასიათებული ელექტრონული ღრუბლების „სიმძიმის“ ცენტრები) შესაბამისად იქნება ტოლი $-\frac{1}{2}R$ და $\frac{1}{2}R$. ეს ნიშნავს იმას, რომ უარყოფითი მუხტების ცენტრები დაემთხვევა A და B ატომ-გულებს. აქედან გამომდინარე (9.07) განტოლება გამოისახება:

$$\bar{x} = N^2 \left[\frac{1}{2}R(\lambda^2 - 1) + 2\lambda \bar{x}_{ab} \right], \quad (9.08)$$

როდესაც

$$\frac{1}{2}R(\lambda^2 - 1) > 2\lambda \bar{x}_{ab},$$

მაშინ

$$\bar{x} \approx N^2 \left[\frac{1}{2}R(\lambda^2 - 1) \right] \quad (9.09)$$

და იგი განსაზღვრავს ორი ელექტრონის სიმძიმის ცენტრის მდებარეობას. დადებითი მუხტების სიმძიმის ცენტრი მოთავსებულია C წერტილში.

აქედან გამომდინარე, დიპოლური მომენტი განისაზღვრება განტოლებით:

$$\mu = 2e\bar{x} = (\lambda^2 - 1)N^2 eR \quad (9.10)$$

(9.10) განტოლებიდან ჩანს, რომ დიპოლური მომენტისა და არაორთოგონალობის ინტეგრალის სიდიდიდან გამომდინარე შეიძლება გამოვთვალოთ იონური მდგომარეობის წილის, ე. ი. λ -ს მნიშვნელობა.

უფრო რთული მდგომარეობა იქნება ისეთი ქიმიური ბმის პოლარიზების დახასიათებისას, სადაც ψ_a და ψ_b (ან ერთ-ერთი მათგანი) წარმოადგენს ჰიბრიდულ-ტალღურ ფუნქციებს. აქ ხაზი უნდა გაესვას იმას, რომ ჰიბრიდულ-ტალღურ ფუნქციას არა აქვს სიმეტრიის ცენტ-

რი, ე. ი. ელექტრონული ღრუბლების სიმძიმის ცენტრი ან ემონსცევა ატომის ბირთვს.

sp ჰიბრიდული ორბიტალისათვის ელექტრონის სიმძიმის ცენტრი იმყოფება ბირთვიდან შემდეგი მანძილით: ბიბლონიონი

$$\bar{x} = \int x \frac{(s + \lambda p)^2}{1 + \lambda^2} d\tau = (1 + \lambda^2)^{-1} [\bar{x}_s + \lambda^2 \bar{x}_p + 2\lambda \bar{x}_{sp}] \quad (9.11)$$

სუფთა s —და p —ტალღური ფუნქციებისათვის \bar{x}_s და \bar{x}_p ნულის ტოლია, რადგანაც s —და p —ფუნქციების კოორდინატების საშუალო მნიშვნელობებს წარმოადგენს. აქედან გამოდინარე:

$$\bar{x} = \frac{2\lambda}{1 + \lambda^2} \bar{x}_{sp} \quad (9.12)$$

(9.12) განტოლებაში

$$\bar{x}_{sp} = \int \psi_s \psi_p x d\tau.$$

\bar{x}_{sp} სიდიდის საფუძველზე შეიძლება გამოვთვალოთ ატომური დიპოლის სიდიდე, რომელსაც წვლილი შეაქვს ქიმიური ბმის ჯამური დიპოლური მომენტის ფორმირებაში.

გავეცნოთ დიპოლური მომენტის შესაძლო მდგენელებს, რომლებიც თავს იჩენენ არაპოლარული და პოლარული ბმებისათვის. ამ საკითხის ანალიზის შედეგად შემოტანილია დასაბუთებული წინადადება, რომლის მიხედვით ქიმიურ ბმას, რომლისათვისაც არ არის დამახასიათებელი იონური მდგომარეობა, მაინც ექნება ჰომეოპოლარული დიპოლური მომენტი. ამ დაშვების უკეთ გაგებისათვის ვანეხილოთ ისეთი ატომების ურთიერთქმედება, რომლებსაც გააჩნია $1s$ და $3p$ ტალღური ფუნქციები. ამ ორბიტალების ურთიერთქმედების შედეგად შეიქმნება ჰიბრიდული ორბიტალი, რომლის უარყოფითი მუხტების ცენტრი გადაწეულია მცირე ზომის ატომისაკენ. ჰომეოპოლარული დიპოლის მიმართულება წარმოდგენილია სქემით $A^- \equiv B^+$. აქ A ატომი უფრო მცირეა B ატომთან შედარებით. სათანადო გამოთვლებით ნაჩვენებია, რომ $H1s + Cl3p$ ურთიერთქმედების შედეგად HCl -ის მოლეკულაში ასეთი დიპოლის რიცხობრივი მნიშვნელობა დაახლოებით უდრის $1D$.

ახლა ვანეხილოთ ცალკეული ატომის s —და p —ელექტრონების ჰიბრიდიზაცია. სათანადო ტალღური ფუნქცია გამოისახება განტოლებით:

$$\psi = N(\psi_s + \sigma\psi_p)$$

(9.13)

აქ σ ჰიბრიდიზაციის პარამეტრია. ელექტრონული ჰიბრიდიზაციისათვის, რომლის მუხტი განლაგებულია x ღერძზე, მუხტის მანძილი მოშორებულია ბირთვის \bar{x} მანძილით:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int x\psi^2 d\tau = N^2 \int x(\psi_s + \sigma\psi_p)^2 d\tau \simeq \\ &\simeq \frac{2\sigma}{1+\sigma^2} \int x\psi_s\psi_p d\tau \end{aligned} \quad (9.14)$$

\bar{x} -ის მაქსიმალური მნიშვნელობა შეესაბამება $\sigma = 1$ (sp —ჰიბრიდიზაცია). როდესაც ჰიბრიდიზაციას ადგილი არა აქვს ($\sigma = 0$ და $\sigma = \infty$), მაშინ $\bar{x} = 0$.

იმისათვის, რომ დავამთავროთ დიპოლური მომენტის მდგენლების განხილვა, საჭიროა გავეცნოთ შემთხვევას, როდესაც ატომის განუყოფელი წყვილი იკავებს ჰიბრიდულ ორბიტალს. ამის შედეგად შეიძლება შეიქმნას დიპოლური მომენტი, რომელიც ჩვეულებრივი მომენტების საწინააღმდეგოდ არის მიმართული (მაგალითად, $H-Cl$ მოლეკულისათვის H^+Cl^-). მოლეკულის ექსპერიმენტულად განსაზღვრულ დიპოლურ მომენტში მონაწილეობს ყველა მდგენელი და ეს სიდიდე წარმოადგენს საშუალო მნიშვნელობას.

კვანტურ-ქიმიური მეთოდებით დიპოლური მომენტის ყველა მდგენლის დახასიათება და ჯამური მომენტის ზუსტი გამოთვლა შეტად რთულ ამოცანას წარმოადგენს.

9. 2. 1. მოლეკულაში შემავალი ატომების მუხტების განსაზღვრა

AB ტიპის მოლეკულებისათვის ექსპერიმენტული დიპოლური მომენტის ცოდნა საშუალებას იძლევა შევადგინოთ მუხტები ატომებზე. მართლაც, თუ გავყოფთ დიპოლური მომენტის სიდიდეს იმავე ბმის იონური სტრუქტურის შესაბამისი მომენტის მნიშვნელობაზე, მაშინ მივიღებთ მუხტებს ატომებზე ელექტრონის მუხტის ერთეულებში:

$$\frac{\mu_{\text{ექპ}}}{\mu_{\text{იონ}}}} = \frac{e_1 r}{er} = \frac{e_1}{e} \quad (9.15)$$

ასეთი მიხლოებითი გამოთვლის შედეგები ქალოვენწყალბადებისათვის მოცემულია 9.04 ცხრილში.

მოლეკულა	HF	HCl	მნიშვნელობები	მნიშვნელობები
ატომთშორისი მანძილი \bar{A} (\bar{B})	0,92 0,092	1,28 0,128	1,43 0,143	1,62 0,162
ექსპერიმენტული დიპოლური მომენტი (D) 10^{-29} ვლ. მ.	1,98 0,66	1,03 0,34	0,79 0,26	0,38 0,13
თონური სტრუქტურის დიპოლური მომენტები (D) 10^{-29} ვლ. მ.	4,41 1,47	6,14 2,02	6,86 2,27	7,78 2,58
მუხტები ატომებზე	0,45	0,17	0,12	0,05

9.04 ცხრილში მოცემულ ატომებზე მუხტების მნიშვნელობები წარმოადგენს უხეშად შეფასებულ სიდიდეებს. ამის გამო გავეცნოთ ატომებზე მუხტების მნიშვნელობების დადგენის კიდევ ერთ მეთოდს.

ატომებზე მუხტების გამოსათვლელად გამოვიყენოთ მალიკენისა და ჯაფეს მიერ მოცემული მონაცემები, სადაც A და B ატომების ელექტროუარყოფითობები x_A და x_B გამოსახულია შემდეგი სახით:

$$x_A = a_A + b_A \delta_A \tag{9.16}$$

$$x_B = a_B - b_B \delta_A \tag{9.17}$$

განტოლებებში a_A , b_A , a_B და b_B წარმოადგენენ მუდმივ სიდიდეებს (რიცხოვრივი მონაცემები მოცემულია სათანადო ცხრილებში). δ_A და δ_B მუხტებია ატომებზე.

ჩვენ აღენიშნეთ, რომ სანდერსონს მოცემული აქვს თავისი წარმოდგენა ელექტროუარყოფითობაზე. ამასთან, მის მიერ მოწოდებულია დებულება, რომლის მიხედვით, ქიმიურ ნაერთებში ადგილი აქვს ელექტროუარყოფითობებისა და მუხტების ვათანაბრებას:

$$x_A = x_B; \quad |\delta_A| = |\delta_B|. \tag{9.18}$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ

$$a_A = b_A \delta_A = a_B - b_B \delta_A \tag{9.19}$$

$$a_A - a_B = -b_A \delta_A - b_B \delta_A \tag{9.20}$$

$$a_B - a_A = \delta_A (b_A + b_B) \quad (9.21)$$

$$\delta_A = \frac{a_B - a_A}{b_B + b_A} \quad (9.22)$$

ახლა გამოვთვალოთ $|\delta_A| = |\delta_B|$ სიდიდეები ფტორწყალბადის მოლეკულისათვის. წყალბადისათვის მუდმივები $a_H = 7,17$ და $b_H = 12,85$ და ფტორისათვის $a_F = 12,18$ და $b_F = 17,36$. ეს სიდიდეები მოცემულია ვოლტებში. გამოვიყენოთ განტოლება (9.22)

$$\delta_H = \frac{12,18 - 7,17}{17,36 + 12,85} = \frac{5,01}{30,21} = 0,17 \quad (9.23)$$

δ_F იქნება 0.17-ის ტოლი. აქედან გამომდინარე, ფტორწყალბადის მოლეკულას ატომებზე მუხტების აღნიშვნით შეესაბამება ასეთი ფორმულა:



პოლოგენწყალბადებისათვის გამოთვლილი მუხტები, სანდერსონის მიდგომის მიხედვით, მოცემულია (9.05) ცხრილში.

ცხრილი 9.05

	HF	HCl	HBr	HI
δ	0,17	0,09	0,05	0,04

ქიმიური ბმის მნიშვნელოვან მაჩვენებელს წარმოადგენს ბმის იონურობის P ხარისხი. ხანისა და სმიტის თანახმად, ეს სიდიდე შეიძლება დაეახასიათოთ ელექტროუარყოფითობათა სხვაობის ფუნქციის სახით:

$$P = 16 |x_B - x_A| + 3,5 |x_B - x_A|^2 \quad (9.24)$$

აქ P მოცემულია პროცენტებით.

9. 3. ატომთშორისი მანძილი

კოვალენტურ ქიმიურ ბმაში ატომთშორისი მანძილი დამოკიდებულია მოლეკულაში შემავალი ატომების რადიუსების სიდიდეზე (იხ.

ცხრილი 9.06). ზემოხსენებულთან დაკავშირებით, შეფერულეთ ატომთ-
შორის მანძილებზე A_2 ტიპის მოლეკულებში. ცხრილებში მანძილები
მოცემულია პიკომეტრებით (პმ). $1 \text{ პმ} = 10^{-12} \text{ მ}$. უკრძნუნული

(9.07) ცხრილში მოტანილ მონაცემებიდან ჩვესუაქმქერუდუ-
ლი სისტემის ჯგუფებში ზემოდან ქვემოთ A_2 მოლეკულური მასის
ზრდასთან ერთად მიმდინარეობს ატომთშორისი მანძილის ზრდა, რაც
გასაგებია, რადგანაც A_2 -ში შემაგალი ატომების ზომა ატომურ მასას-
თან ერთად მატულობს.

ატომის კოვალენტური რადიუსის დასადგენად მიმართავენ შემდეგ
მიდგომას: ნახშირბადის ატომის შემთხვევაში იღებენ სხვადასხვა ნა-
ერთებიდან $C-C$ ბმების მანძილებს და მათი ნახევრის ტოლ სდი-
ლეს მიიჩნევენ ნახშირბადის ატომის კოვალენტური რადიუსის მნიშ-
ნელობად.

ასეთი წესით დადგენილი ნახშირბადის ატომის კოვალენტური რა-
დიუსი უდრის 77 პმ. ამ მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავად-
გინოთ სხვა ატომების კოვალენტური რადიუსები, რომლებიც მოცე-
მულია (9.06) ცხრილში.

ცხრილი 9. 06.

ატომების კოვალენტური რადიუსები (პმ-ით)

H					
32					
Li	B	C	N	O	F
134	82	77	74	74	68
Na		Si	P	S	Cl
154		117	110	104	99
K			As	Se	Br
196			119	116	114
Rb		Sn	Sb	Tl	I
216		140	138	135	133
Cs			Bi		
235			146		

ატომთშორისი მანძილები (კმ-ით) A_2 ტიპის მოლეკულებში

H—H 74					
Li—Li 267	B—B 159	C—C 124	N—N 110	O—O 121	F—F 141
Na—Na 308		Si—Si 225	P—P 189	S—S 189	Cl—Cl 199
K—K 392		Ge—Ge 244	As—As 210	Se—Se 217	Br—Br 228
Rb—Rb 419			Sb—Sb 221	Tl—Tl 256	I—I 267
Cs—Cs 430			Bi—Bi 265		

ერეკლესი
ნიკოლოზიძე

ცხრილიდან ჩანს, რომ ატომების კოვალენტური რადიუსების მნიშვნელობები პერიოდული სისტემის ჯგუფის ფარგლებში მატულობს ატომური მასის ზრდასთან ერთად და, თუ თვალს გადავავლებთ პერიოდული სისტემის რიგს მარცხნიდან მარჯვნივ, შევამჩნევთ, რომ მიმდინარეობს ამ სიდიდეების კლება. პირველი მოვლენა განპირობებულია ატომური მასის ზრდით და მეორე ატომპირთვის დადებითი მუხტის გავლენის გაღივებით.

ატომის კოვალენტური რადიუსები არსებითად დამოკიდებულია ქიმიური ბმის განხორციელების დროს მიღებული ატომის ნარჩენ მუხტზე. იმ შემთხვევაში, თუ ატომი დამუხტულია დადებითად, კოვალენტური რადიუსი r_s კლებულობს და, თუ ატომს აქვს უარყოფითი δ მუხტი, r_s -ს სიდიდე იზრდება. ქიმიურ ბმაში ატომის მუხტის რაოდენობრივი გავლენის შეფასება შეიძლება შესრულდეს განტოლებით:

$$r = r_s - B\delta \quad (9.25)$$

აქ B შესაბამისი ატომის მუდმივაა, δ — ატომის მუხტი. (9.25) განტოლების გამოყენება შეიძლება B და δ სიდიდეების ცოდნის საფუძველზე. ამ ამოცანის გადაწყვეტა მოცემულ იქნა რ. ტ. სანდერსონის მიერ.

საერთოდ, დადგენილია, რომ ისეთ ატომებს შორის მანძილი, რომ-

ლებსაც დიდად განსხვავებული ელექტროუარყოფითობები ~~ბევრ~~ ნაკლებია ჩვეულებრივი (ცხრილებში მოცემულ) კოვალენტური რადიუსების ჯამზე.

ზემოხსენებულთან დაკავშირებით უნდა აღინიშნოს კოვალენტური და ორმაგ ბმაში ატომთშორისი მანძილებისათვის მოცემულია შემდეგი ემპირიული თანაფარდობები:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0,09 | x_A - x_B | \quad (9.26)$$

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,06 | x_A - x_B | \quad (9.27)$$

აქ r_A და r_B ატომების კოვალენტური რადიუსები და x_A , x_B შესაბამისი ელექტროუარყოფითობებია.

ატომის კოვალენტური რადიუსი კლებულობს ბმების ჯერადობასთან დაკავშირებით, რაც გამოწვეულია უფრო მტკიცე ბმის განხორციელებით. ასეთი მონაცემები რამდენიმე ატომისათვის მოცემულია (9.08) ცხრილში.

ცხრილი 9. 08.

კოვალენტური რადიუსები მარტივ და ჯერად ქიმიურ ბმებში (პმ-ით)

	C	N	O	F
მარტივი	77	74	74	72
ორმაგი	67	62	62	60
სამმაგი	60	55	55	
	Si	P	S	Cl
მარტივი	117	110	104	99
ორმაგი	107	100	94	89

თ ა ვ ი X

კომპიუტერული კვანძური ქიმიკა

10. 1. კომპიუტერული კვანძური ქიმიკა, როგორც მოლეკულაგის
კვლევის უწყვეტური მეთოდი

ჩვენი საუკუნის უკანასკნელ ათწლეულებში მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალ დარგში ფართოდ დაინერგა ელექტრონული გამო-
მთვლელი მანქანების გამოყენება. ამ მხრივ გამონაკლისს არ წარმოად-
გენს ქიმიური მეცნიერების ექსპერიმენტული და თეორიული დარგები.
ვანსაკუთრებული ეფექტურობით გამოყენებულია კომპიუტერული ტექ-
ნიკა კვანტურ ქიმიკაში, რომლის განვითარება თავიდანვე მოითხოვდა მე-
ტად შრომატევადი გამოთვლების შესრულებას. საკმარისია ვაეიხსენოთ
ჯულიჯისა და ჯეიმსის შრომა (1933 წ.), რომელიც წყალბადის მოლე-
კულის ენერჯის გამოთვლას ეხებოდა. აღნიშნულ ავტორებს გამოყე-
ნებული ჰქონდათ ტალღური ფუნქცია, რომელიც 13 წევრს შეიცავდა.

წყალბადის მოლეკულის ენერჯისა და სხვა პარამეტრების უფრო
ზუსტი დახასიათება მოგვცეს 1960 წელს ვ. კოლოსმა და კ. კ. ჯ. რუ-
ტანმა. რომლებმაც გამოიყენეს 50 წევრიანი ტალღური ფუნქცია ამა-
ვე მოლეკულის უზუსტესი პარამეტრების დადგენა განხორციელდა
რამდენიმე წლის შემდეგ, ვ. კოლოსისა და ლ. ვოლნიევიჩის მიერ.
ამ შემთხვევაში გამოყენებული ტალღური ფუნქცია შეიცავდა 100
წევრს. უკანასკნელი შრომების შესრულება შესაძლებელი გახდა ელე-
ქტრონული გამომთვლელი მანქანების არსებობის გამო. შემდგომში
სხვადასხვა კვანტურ-ქიმიური მეთოდებით დაახასიათეს ქიმიკოსებისა-
თვის ძირითადად საინტერესო მოლეკულები. ამჟამად, კომპიუტერუ-
ლი კვანტური ქიმიკა იმდენად განვითარდა, რომ ცნობილი მკვლევრე-
ბის აზრით, ამ დარგმა შეიძლება კონკურენცია გაუწიოს მოლეკულუ-
რი სისტემების საყოველთაოდ მიღებულ ფიზიკურ და ფიზიკურ-ქი-

მიურ კვლევის მეთოდებს. საინტერესოა რას ემყარება კომპიუტერული კვანტური ქიმიის ასეთი მაღალი შეფასება?

რომ ჩავატაროთ რომელიმე მოლეკულური სისტემის კომპიუტერული კვანტურ-ქიმიური დახასიათება, ჩვენ უნდა ვიცოდეთ, ვისი ტიპის რი შედგენილია. არაემპირიული კვანტურ-ქიმიური მეთოდის გამოყენებისას საჭიროა ვიჭონიოთ მონაცემები მოლეკულაში შემავალი ატომების ტალღური ფუნქციების შესახებ. ამასთან, უნდა ვიცოდეთ მოლეკულური სისტემის გეომეტრია (მანძილები ატომებს შორის, ვალენტური და ორწახნაგოვანი კუთხეები). ნახევრად ემპირიული მეთოდების გამოყენებისას საჭიროა აგრეთვე ზოგიერთი სხვა მოლეკულური პარამეტრის ცოდნა.

ამჟამად, კომპიუტერული კვანტური ქიმიის გამოყენებისათვის დამუშავებულია პროგრამები, რომლებიც იძლევა ერთი გამოთვლის ჩატარების შედეგად სისტემის ენერჯის, გეომეტრიის, პოლარობის, სპინური სიმკვრივისა და სხვა პარამეტრების დახასიათებას.

ვარდა აღნიშნულისა, კომპიუტერული მეთოდის გამოყენების დროს არ არის აუცილებელი ნივთიერების სინთეზი და მისი შრომატევადი მომზადება ექსპერიმენტისათვის. აგრეთვე უნდა აღინიშნოს, რომ მოლეკულების, კომპიუტერული დახასიათება დამოუკიდებელია მათ სიმტკიცეზე. შეიძლება ამ მეთოდით შევისწავლოთ ჰიპოტეტური ნივთიერების მოლეკულები, რომლებიც ჯერჯერობით არც არის მიღებული და ა. შ.

ზემოთ მოცემული მოსაზრებები იმის მაჩვენებელია, რომ კომპიუტერულ კვანტურ ქიმიას კვლევის ფართო ასპარეზი და კარგი მომავალი აქვს. რასაკვირველია, კომპიუტერულ კვანტურ ქიმიას გააჩნია თავისი სიძნელებები.

ერთ-ერთი საკითხი ეხება გაწოთვლების სიზუსტეს და ფიზიკური სიდიდის მიახლოებას მის ნამდვილ მნიშვნელობასთან. ზოგადად შეიძლება ითქვას, რომ, რაც უფრო მარტივია მოლეკულა, მით უფრო დიდაა გამოთვლის სიზუსტე. ჩვენ აღრე უკვე აღვნიშნეთ, რომ წყალბადის მოლეკულისათვის ენერჯისა და სხვა პარამეტრების გამოთვლის შედეგები ემთხვევა უზუსტეს ექსპერიმენტულ მონაცემებს. საქმე ისაა, რომ საშუალო ზომის მოლეკულებისათვის ჩვენ შეგვიძლია მივალწიოთ საჭირო სიზუსტეს, თუ დავხარჯავთ საკმარისად ძვირად ღირებულ მანქანურ დროს.

ტ. კლარკს თავის მონოგრაფიაში მოყვანილი აქვს პროპანის მოლეკულის ზოგიერთი პარამეტრის გამოთვლის შედეგი სხვადასხვა მეთოდებით. ასე, მაგალითად, ექსპერიმენტული მეთოდით განსაზღვრული მანძილი ნახშირბადის ატომებს შორის r_{C-C} პროპანში $1,526\text{Å}$. ნახევრად ემპირიული მეთოდებით (MINDO/3 და MNDO/3) გამოთვლილი r_{C-C} -სთვის მიღებულია $1,495\text{Å}$ და $1,530\text{Å}$ სიდიდეები ამ გამოთვლისათვის დახარჯული მანქანური დრო შესაბამისად უდრის 9,75 და 10,32 წამს. არაემპირიული მეთოდებით 3—21 ΓΦ და 6—31 ΓΦ-ის ბაზისების გამოყენებით r_{C-C} -სთვის მიღებულია $1,541\text{Å}$ და $1,528\text{Å}$ ტოლი მნიშვნელობები და დახარჯულია 550 და 4702 წამი მანქანური დრო. შესაბამისად. მოცემული მასალიდან ჩანს, რომ ყველაზე ზუსტი შედეგი r_{C-C} სიდიდისათვის მიღებულია არაემპირიული 6—31 ΓΦ ბაზისის გამოყენებით, მაგრამ, აქ დახარჯულია ყველაზე დიდი მანქანური დრო. რასაკვირველია, კვანტურ-ქიმიური გამოთვლები კომპიუტერების საშუალებით არ არის დაზღვეული უზუსტობებისაგან, მაგრამ მათი მინიმუმამდე დაყვანა შეიძლება ამჟამად უკვე დამუშავებული მეთოდებით.

ერთ-ერთი ძნელი მომენტი, რომელიც უნდა იქნეს მიღებული მხედველობაში არის ის, რომ კვანტურ-ქიმიური გამოთვლებით ჩვენ ვახასიათებთ იზოლირებულ მოლეკულებს, მაშინ, როდესაც რეალურ პირობებში ისინი არსებობენ გარკვეულ გარემოცვაში (თხევადი, მყარი მდგომარეობა).

აღნიშნული საკითხების ბევრ დეტალზე და განსაკუთრებით ელექტრონულ გამოთვლითი მანქანებისა და სპეციალური პროგრამების გამოყენებაზე, მოლეკულების დახასიათებისათვის ცნობებზე მოცემულია ტიმ კლარკის წიგნში.

10. 2. მოლეკულური ორბიტალების თეორია, როგორც კომპიუტერული კვანტური ქიმიის საფუძველი

კომპიუტერული კვანტური ქიმია იყენებს მოლეკულური ორბიტალების თეორიის ძირითად დებულებებს. როგორც ჩვენთვის ცნობილია, ამ თეორიის მიხედვით მოლეკულური ორბიტალის (მოლეკულურ-ტალღური ფუნქციის) წარმოდგენა ემყარება ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციების დებულებას. ამ წესის თანახმად, მოლეკულურ-

რი ორბიტალი უნდა წარმოვადგინოთ ატომურ-ტალღური ფუნქციების წრფივი კომბინაციის სახით.

ამოცანის კომპიუტერული გადაწყვეტა იქ არის, ჯერჯერობდა ისეთი პროგრამა, რომელიც დაადგენს სისტემის შეწყვეტილ მდგომარეობაში მდებარე ორბიტალს. ეს ორბიტალი უნდა პასუხობდეს მოლეკულისათვის დამახასიათებელ სიმეტრიას და სისტემის მინიმალურ ენერჯიას.

თუ მოლეკულა შეიცავს მრავალელექტრონიან ატომებს, მაშინ უნდა შეირჩეს ატომების ის ელექტრონები, რომლებიც განაპირობებენ ატომებს შორის ძირითად ქიმიურ ურთიერთქმედებას. ამოცანის გადაჭრის გაადვილებისათვის ხშირად მიმართავენ ვალენტურ მიახლოებას (მიღებულია მხედველობაში მხოლოდ ვალენტური ელექტრონები), რომელიც „გაყინულ“ (უმოქმედო) ელექტრონულ ჩონჩხს გულისხმობს.

რთული ამოცანის გამოთვლის გაადვილებისათვის ზოგიერთ შემთხვევაში მიმართავენ ერთელექტრონიან მიახლოებას. ეს მიდგომა გულისხმობს იმას, რომ ელექტრონები მოლეკულაში არ „ურთიერთქმედებენ“ ერთმანეთთან და სისტემის სრული ენერჯია შეიძლება წარმოვადგინოთ, როგორც ცალკეული ელექტრონების ენერჯიების ჯამი. უფრო ზუსტი მიდგომა მოითხოვს ურთიერთქმედების აღრიცხვას ელექტრონსა და მოლეკულაში შემაჯალი დანარჩენი ელექტრონების გასაშუალებულ ველს შორის. ამ მიდგომას აქვს ერთი არსებითი ნაკლი, რომელიც გამოიხატება განზიდვის ენერჯიის გადამეტებულ შეფასებაში. უკანასკნელი მეთოდი ცნობილია თვითშეთანხმებული ველის ან ხარტრი-ფოკის (ერთელექტრონიანტიან) მიახლოების სახელით.

განზიდვის ენერჯიის გადამეტებელი სიდიდე გამოწვეულია იმით, რომ მხედველობაში არ არის მიღებული ელექტრონული კორელაცია. ეს მოვლენა გამოწვეულია იმით, რომ ელექტრონები ცდილობენ დაიკაონ სივრცის განსხვავებული ადგილები.

იმისდა მიხედვით, თუ როგორია მოლეკულის ელექტრონული გარსი—ჩაკეტილი, თუ ღია—გამოყენებულია განსხვავებული გამოთვლის მეთოდები. თუ მოლეკულას აქვს ჩაკეტილი გარსი, მაშინ იყენებენ შეზღუდულ ხარტრი-ფოკის მეთოდს. უფრო რთულია ღია ელექტრონული გარსებიანი მოლეკულების დახასიათება. აქ გამოყენებული მეთოდებიდან შეიძლება დავასახლოთ ხარტრი-ფოკის შეუზღუდავი მეთოდი.

10. 3. პროგრამის ამუშავების ძირითადი საფეხურები



პირველ რიგში, უნდა შეირჩეს გამოთვლის მეთოდი და შეუყვანილი იქნეს მანქანურ პროგრამაში გასაღები სიტყვების საშუალებით ამის შემდეგ უნდა ჩაიწეროს ინფორმაცია გამოთვლის ობიექტზე: $\frac{d}{dx} \sin x = \cos x$ ლის მუხტზე, მის მულტიპლექტობაზე ე. წ. Z მატრიცაზე $\frac{d}{dx} \sin x = \cos x$ შეიცავს მოლეკულაში შემავალი ატომების ნომრებს, ბმების სიგრძეებს, ვალენტურ და ორწახანაგოვან კუთხეებს.

არაემპირიულ გამოთვლებში ატომურ-ტალღური ფუნქციებისათვის გამოყენებულია ბაზისური ნაკრებები. შემდეგ გამოითვლება მრავალი ერთ—და ორცენტრიანი ურთიერთქმედების ინტეგრალები, რომლებსაც ენიჭება გარკვეული ინდექსი და ისინი ჩაიწერება მაგნიტურ დისკოებზე.

პროგრამის გამოყენება გულისხმობს საწყისი მიახლოების ცოდნას. ეს მიახლოება ეხება მოლეკულურ ორბიტალებს, რომლებიც შემდგომში ოპტიმალური ნაკრების მისაღებად სრულყოფილი უნდა იქნეს თვითშეთანხმებელი ველის მეთოდებით, ოპტიმალური ნაკრების მისაღებად. არაემპირიულ პროგრამებში მოლეკულური ორბიტალების ნაკრების პირველი მიახლოების დასადგენად, როგორც წესი, იყენებენ ჰიუჯელის გაფართოებულ მეთოდს.

მოლეკულური ორბიტალების პირველი მიახლოება წარმოადგენს საწყის წერტილს იტერაციული პროცედურისთვის, რომელიც გრძელდება მანამდე, სანამ მოლეკულის ენერგია არ მიაღწევს მინიმუმს. შემდეგ პროგრამა განაგრძობს გამოთვლებს მოცემულობის მიხედვით. გამოთვლილი იქნება მუხტები ატომებზე, დიპოლური მომენტი და სხვა. არის აგრეთვე შესაძლებლობა, რომ პროგრამამ გამოთვალოს კორელაციური ენერგია, განხორციელდეს მოლეკულის გეომეტრიის ოპტიმიზაცია.

10. 4. პროგრამაში, რომლის გამოყენებაც ნახვარდ ეპირიულ და არაეპირიულ გამოთვლებში

ჩვენ მოკლედ შევხებით ნახვარდ ეპირიულ მეთოდებს. ამჟამად, ამ მიახლოებებიდან ხშირად გამოყენებული მეთოდებია: MINDO/3 და MNDO. პირველი წარმოადგენს მოდიფიცირებულ INDO-ს (Intermediate Neglect of Differential Overlap—დიფერენციალური გადაფარვის ნაწილობრივ უგულებელყოფის) მეთოდს. აქ ურთიერთქმედების ინტეგრალები არ გამოითვლება და წარმოადგენენ პარამეტრებს.

მეორე მეთოდი MNDO ემყარება NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap—ორატომიანი დიფერენციალური ვადატარვის უგულვებლყოფის) მეთოდს. ნახევრად ემპირიული მეთოდების კატეგორიაში ანტს MNDO-ს აქვს გარკვეული უპირატესობა სტრუქტურულ და ელექტრონული ელემენტარული წყველების ურთიერთქმედების შეფასებაში.

ნახევრად ემპირიულ MINDO/3 და MNDO მეთოდების გამოყენება მოითხოვს რამდენიმე რიგით უფრო ნაკლებ მანქანურ დროს, ვიდრე არაემპირიული მეთოდების განხორციელება. ეს გარემოება საშუალებას იძლევა ნახევრად ემპირიული მეთოდებით შესწავლილ იქნეს შედარებით რთული მოლეკულები.

არსებობს სპეციალური პროგრამა MOPAC-ის სახელწოდებით, რომლის საშუალებით შეიძლება მოლეკულების კომპიუტერული კანტურ-ქიმიური დახასიათება MINDO/3 და MNDO მეთოდებით. აღრე უკვე აღნიშნულ ტ. კლარკის წიგნში მოცემულია 1985 წლამდე გამოქვეყნებული გამოთვლების დამოწმებები. საგულისხმოა ის, რომ ტ. კლარკის მიერ შედგენილ ცხრილში მოცემულია ლიტერატურული წყაროები, რომლებიც ეხება მრავალი მოლეკულის თვისებისა და სტრუქტურა-ქიმიური პროცესების (ალკილირება, პროტონირება, დეჰიდრატაცია, დეჰიდროქლორირება. დეკარბონილირება და სხვი) კვანტურ-ქიმიური გამოთვლისა და დახასიათების შედეგებს.

არაემპირიული (ab initio) მეთოდის მკაცრი გამოყენება გულისხმობს განსახილველი სისტემისათვის შრედინგერის განტოლების ისეთ ამოხსნას, სადაც ფუნდამენტური მუდმივების რიცხობრივი მნიშვნელობებიდან გამომდინარე გამოთვლილი იქნება ყველა ურთიერთქმედების ინტეგრალი და სხვა დამახასიათებელი ფიზიკური სიდიდეები.

არაემპირიული გამოთვლების წარმოება კომპიუტერების გამოყენებით მოითხოვს გაცილებით უფრო მეტ მანქანურ დროს, ვიდრე ნახევრად ემპირიული მეთოდი და ამის გამო მკვლევრები ცდილობენ შეზღუდონ შედარებით მცირე ზომის მოლეკულებით (მოლეკულები, რომლებიც შეიცავენ დაახლოებით 50 ელექტრონს) და გაამარტივონ დასმული ამოცანები. ხშირად, ეს ეხება ბაზისური ნაკრების შემოკლებას, სისტემის გარკვეული გომეტრიული მოდელიდან განხილვას და სხვა.

ცნობილია, რომ კვანტურ-ქიმიური გამოთვლების აღრინდელ ეტაპზე დიდი გამოყენება პოვა სლეტერის ფუნქციებმა (ინგლისური აბრევიატურა STO—Slater type orbital) გამოთვლის არაემპირიული

მეთოდების დანერგვამ განაპირობა ელექტრონული ურთიერთქმედების ინტეგრაციების გამოთვლების წარმოებისათვის გაუსის ფუნქციები (ინგლისური აბრევიატურა GTF—Gaussian type functions) სლეტერის ფუნქციების აპროქსიმაცია. საქმე ისაა, რომ ატომურ ფუნქციურ ატომის STO-თან შედარებით არასწორად აღწერს ატომურ ფუნქციურ ნული სიმკერვის განაწილებას. განსაკუთრებით ასიმპტოტიურ შემთხვევებში (ე. ი. ატომური ბირთვისაგან შორ და მოკლე მანძილებზე). ამის გამო, ერთი STO-ს ნაცვლად გამოყენებულ უნდა იქნეს რამდენიმე GTF მაგრამ GTF-ების გამოყენების უპირატესობა გამოწვეულია იმით, რომ ამ ფუნქციების ინტეგრირება უფრო ადვილია, ვიდრე STO-ის. საგულისხმოა, რომ ორი GTF-ის ნამრავლი უდრის ერთ GTF-ს მხოლოდ ცენტრირებული სივრცის სხვა წარტილში.

Ab initio გამოთვლების ძირითადი სიძნელე დაკავშირებულია ელექტრონული კორელაციის სწორი აღრიცხვის სირთულესთან. ხარტრი-ფოკის მეთოდის მიახლოებაში ტალღური ფუნქციები განსხვავდება ზუსტი (ნამდვილი) ტალღური ფუნქციებისაგან, რადგანაც არ არის გათვალისწინებული ელექტრონების კორელაცია. ხარტრი-ფოკის მდგომისას ელექტრონზე მოქმედებს რაღაც საშუალო ძალა, ე. ი. ელექტრონი თავის მოძრაობაში გაცილებით უფრო თავისუფალია, ვიდრე ეს სინამდვილეშია. ამ მოსაზრების გათვალისწინებით კორელაციური ენერჯია წარმოადგენს სხვაობას ნამდვილ (კუშმარიტ) და ხარტრი-ფოკის ერთელექტრონიან მიახლოებაში გამოთვლილ ენერჯიათა შორის:

$$E_{\text{კორ}} = E_{\text{ნამდ}} - E_{\text{ა-ფ}} < 0$$

არაემპირიული (ab initio) მეთოდების გამოყენებას ემსახურება გაუსიანის (Gaussian) სერიის პროგრამები. ამ სერიის პროგრამები დასახელება მომდინარეობს იქიდან, რომ ატომური ორბიტალების ბაზისურ ნაკრებში არის ჩართული გაუსის ტიპის ატომურ-ტალღური ფუნქციები.

Gaussian-ების სერიაში წარმოდგენილ ერთ-ერთ პროგრამაში Gaussian 82(G 82) გამოყენებულია ასეთი ტიპის ნაკრები: სორ- n გვ, რაც გულისხმობს n —რაოდენობის გაუსის ფუნქციების (გვ) საშუალებით სლეტერის ტიპის ატომური ორბიტალის (სორ) აპროქსიმაციას. ერთ-ერთი ხშირად გამოყენებული ბაზისია სორ—3 გვ (OST-3TF). ამ სერიის პირველი პროგრამა Gaussian 70(G70) გამოაქვეყნეს 1970 წელს, ხოლო შემდეგ წელს გამოიყენეს. ამ პროგრამით

შეიძლება არაემპირიული გამოთვლების ჩატარება სისტემებისათვის, რომლებიც ხასიათდებოდა სამოცდაათი s - და p -ტიპის ტელურული ფუნქციებით. ამ სერიის შემდეგ პროგრამებში (G 76) შესაძლებელი გახდა d ელექტრონების ჩართვა სერიის ფუნქციების გარეშე. რიანტი Gaussian 86 (G 86) ნაკლებად განსხვავდება ამისაგან, რომლის გამოყენება დეტალურად აღწერილია ტ. კლარკის მონოგრაფიაში და სხვა წყაროებში. ქ, ნოვოსიბირსკში აკადემიის ციმბირის განყოფილების ქიმიური კინეტიკასა და წვის ინსტიტუტში კვანტურ-ქიმიური გამოთვლების ჩატარებისათვის პროგრამების სპეციალური ფონდია შექმნილი.

კომპიუტერული *ab initio* გამოთვლების შედეგები, მრავალ ელექტრონულ სისტემაზე გამოქვეყნებულია შემაჯამებელ და ორიგინალურ ნაშრომებში.

დასკვნის სახით უნდა აღვნიშნოთ, რომ ამოცანის ხასიათი, შედეგების საჭირო სიზუსტე და სხვა მოთხოვნები უნდა განისაზღვროს ამა თუ იმ კვანტურ-ქიმიურ გამოთვლითი მეთოდის გამოყენებით

ამოცანების პასუხები

1.1. დე-ბროილის განტოლება გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1)$$

m მასის მქონე და v სიჩქარით მოძრავი ნაწილაკის კინეტიკური ენერგია შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

$$E_{კინ} = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad (2)$$

აქედან იმპულსი $p = \sqrt{2mE_{კინ}}$ მოცემული პირობებისათვის $E_{კინ} = 100$ ე. ვ. თუ ენერჯის მნიშვნელობას ვადავიყვანთ ერგებში, მაშინ $E_{კინ} = 100 \cdot 1,6010^{-12}$ ერგი $= 1,60 \cdot 10^{-10}$ ერგი. ელექტრონის მასა $m = 9,11 \cdot 10^{-28}$ გ (აქ არ არის გათვალისწინებული მასის დამოკიდებულება სიჩქარეზე).

$$p = \sqrt{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-28} \cdot 1,60 \cdot 10^{-10}} = \\ = \sqrt{29,15 \cdot 10^{-38}} = 5,40 \cdot 10^{-19} \text{ გ. სმ. სეკ}^{-1}$$

ახლა (1) განტოლებით შეიძლება გამოვთვალოთ ელექტრონის დე ბროილის ტალღის სიგრძე:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ გ. სმ}^2 \cdot \text{სექ}^{-1}}{5,40 \cdot 10^{-19} \text{ გ. სმ. სექ}^{-1}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ სმ.}$$

ქართული
საბჭოთაო

1.2. $\frac{d}{dx}$ ოპერატორის მოქმედებით x , $\sin x$ და $\cos x$ მივიღებთ:

$$1; \cos x \text{ და } -\sin x.$$

1.3. რომ ვიმოქმედოთ $A = \frac{d}{dx}$ და $B = x$ ოპერატორების ნამრავლით $(1-x^2)$ ფუნქციაზე ჯერ უნდა ვიმოქმედოთ $B = x$ ოპერატორით და მიღებულ შედეგზე $A = \frac{d}{dx}$ ოპერატორით, ე. ი.

$$x(1-x^2) = x - x^3,$$

$$\frac{d}{dx}(x - x^3) = 1 - 3x^2.$$

1.4. ჩვენთვის ცნობილია, რომ A და B ოპერატორები კომუტატორია, თუ მათი კომუტატორი უდრის ნულს. ასეთი ოპერატორების მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ $A = P_x$ და $B = P_y$. თუ გავითვალისწინებთ, რომ იმპულსის q მდგენელი $P_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$, მაშინ შეიძლება იმის დამტკიცება, რომ

$$[P_x, P_y] \neq 0$$

აქ \neq არის ფუნქცია, რომელზედაც მოქმედებს P_x და P_y ოპერატორები.

1.5. ოპერატორი წრფივია, თუ მისი მოქმედება შეიძლება გამოისახოს ტოლობით:

$$A(f_1 + f_2) = Af_1 + Af_2$$

ასე მაგალითად, ოპერატორი $\frac{d}{dx}$ არის წრფივი დიფერენციალური ოპერატორი, რადგანაც

$$\frac{d}{dx}(f_1 + f_2) = \frac{df_1}{dx} + \frac{df_2}{dx}$$



1.6. ჩვენთვის ცნობილია, რომ ოპერატორი ∇^2 (ერმიტულია), თუ მართლდება შემდეგი ტოლობა

$$\int \varphi^* \Delta \psi d\tau = \int \psi (\Delta \varphi)^* d\tau \quad (1)$$

ზოგად შემთხვევაში შედგება მივიჩნიოთ ფუნქციები და ოპერატორები წარმოსახვით სილიდებდალ. მაშინ ვარსკვლავი (*) სილიდესთან გულისხმობს იმას, რომ ნიშანი $i = \sqrt{-1}$ -თან ყველგან უნდა შეიცვალოს საწინააღმდეგოზე. ამოცანის ამოხსნისას უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ტალღური ფუნქციების ერთ-ერთი ძირითადი თვისება ის არის, რომ ისინი უსასრულობაში ლებულობენ ნულოვან მნიშვნელობას.

ჩვენი შემთხვევისათვის განტოლება (1) უნდა დაიწეროს შემდეგნაირად:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{d}{dx} \psi dx$$

ჩავატაროთ ნაწილობრივი ინტეგრირება, რომლის მიხედვით

$$\int u dv = uv - \int v du.$$

აქედან გამოძინარეობს, რომ:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{d}{dx} \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* d\psi = \varphi^* \psi \Big|_{-\infty}^{+\infty} -$$

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} \psi d\varphi^* = - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \frac{d}{dx} \varphi^* dx$$

მოღებული შედეგიდან ჩანს, რომ

$$\int \varphi^* \frac{d}{dx} \psi dx \neq \int \psi \frac{d}{dx} \varphi^* dx$$

მიზანშეწონილია აქვე აღინიშნოს, რომ $\frac{d}{dx}$ ოპერატორთან შედარებით

ბით ოპერატორი $i \frac{d}{dx}$ ერმიტულია. ამის დამტკიცება იმის გამო, რადგანაც ვარსკვლავიანი ნიშნის არსებობა ცვლის ნიშანს i -სთან საწინააღმდეგოზე.

1.7. $A = -\frac{d^2}{dx^2}$ ოპერატორის საკუთარი მნიშვნელობა შეიძლება ეიპოვოთ, თუ ვიმოქმედებთ A ოპერატორით ψ_A ფუნქციაზე:

$$A\psi_A = -\frac{d^2}{dx^2} \cos x = -\frac{d}{dx}(-\sin x) = \cos x$$

ჩვენ მივიღებთ შემდეგ განტოლებას:

$$A\psi_A = 1 \cdot \psi_A,$$

ე. ი. A ოპერატორის საკუთარი მნიშვნელობა უდრის ერთს.

1.8. გამოვთვალოთ $[x, P_x]$ და $[P_x, P_y]$ კომუტატორები.

$$xP_x\varphi = x\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi = -i\hbar x \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$P_x x\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} x\varphi = -i\hbar x \frac{\partial \varphi}{\partial x} - i\hbar \varphi$$

$$[x, P_x]\varphi = -i\hbar x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + i\hbar \varphi + i\hbar x \frac{\partial \varphi}{\partial x} = i\hbar \varphi$$

გამოვთვალოთ $[P_x, P_y]$ კომუტატორი:

$$P_x P_y \varphi = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \varphi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}$$

$$P_y P_x \varphi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x}$$

$$[P_x, P_y] = 0.$$

2.1. ცნობილია, რომ შრედინგერის განტოლების ამოხსნის დროს მიღებულია ფუნქცია უნდა იყოს სასრულო, უწყვეტი და ცალსახა.

$\psi = A \sin m \varphi$ არის სასრულო და უწყვეტი ფუნქცია, მაგრამ ეს ფუნქცია არის ცალსახა მხოლოდ მაშინ, როდესაც m არის მთელი რიცხვი, ე. ი. m უნდა უდრიდეს $0, 1, 2, \dots$

2. 2. ცხრილის თანახმად $(YZ)_{11} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$

$$(YZ)_{1-1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}.$$

ავიღოთ ამ ფუნქციების ჯამი:

$$(YZ)_{11} + (YZ)_{1-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}).$$

ფრჩხილებში მოთავსებული სიდიდის გასაგებად გამოვიყენოთ ეილერის ფორმულა კომპლექსური რიცხვებისათვის:

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$$

აქედან

$$(YZ)_{11} + (YZ)_{1-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta [\cos \varphi + i \sin \varphi +$$

$$+ \cos(-\varphi) + i \sin(-\varphi)] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta [\cos \varphi + i \sin \varphi + \cos \varphi -$$

$$- i \sin \varphi] = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$$

ჩვენ დავამტკიცეთ, რომ ჯამი $(YZ)_{11} + (YZ)_{1-1}$ არის ნამდვილი სიდიდე.

2.3. Ψ_{2px} და Ψ_{2px}^2 სიდიდეთა მნიშვნელობების გამოსათვლელად პირობით მივიჩნით, რომ მათ გამოსახულებებში $\psi(r) = 1$.

$$\Psi_{2px} = \psi(r) \cos \varphi; \quad \Psi_{2px}^2 = \psi^2(r) \cos^2 \varphi,$$

მაშინ ჩვენი ამოცანა დაიყვანება $\cos \varphi$ და $\cos^2 \varphi$ სიდიდეების გამოთვლაზე შესაბამისი კუთხეებისათვის

φ	0	15°	30°	45°	60°	75°	90°
\cos	1	0,966	0,866	0,707	0,500	0,259	0
\cos^2	1	0,933	0,750	0,500	0,250	0,067	0

2.4. $\psi_{d_{z^2}}$ ტალღურ ფუნქციას ექნება მაქსიმალური მნიშვნელობა, როდესაც კუთხე $\theta=0$. აქედან გამომდინარე,

$$\psi_{d_{z^2}} = \frac{\sqrt{5}}{2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}(3 \cdot 1 - 1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{5} = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}}$$

$\psi_{d_{xy}}$ ფუნქციის მნიშვნელობა მაქსიმალურია, როდესაც $\theta=0$ და $\varphi=90^\circ$. ამ დროს

$$\psi_{d_{xy}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{15}}{2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot 1,93.$$

2.5. შეიძლება ადვილად დავრწმუნდეთ იმაში, რომ $\psi_{d_{z^2}}$ ფუნქცია არის სიმეტრიული Z ღერძის მიმართ. ამისათვის საკმარისია, სიბრტყეში ფუნქციის ჰრილისა და მასზე მოთავსებული წერტილების თვისებების განხილვა.

2.6. სლექტრის რადიალურ-ტალღური ფუნქციების დასადგენად უნდა გამოვიღოთ ფორმულიდან:

$$R_s(r) = N r^{n^*-1} \cdot e^{-\frac{Z}{n^*} r}$$

ლითიუმის ატომის ელექტრონულ აგებულებას აქვს სახე $1s^2 2s$. ამ შემთხვევაში უნდა დავადგინოთ ფუნქციები $1s$ და $2s$ ელექტრონებისათვის.

$1s$ ელექტრონის ფუნქცია: ბირთვის ეფექტური მუხტი ტოლი იქნება

$$Z - \sigma = 3 - 0, \quad \sigma = 2,7.$$

$$n^* = n = 1; \quad n^* - 1 = 0; \quad r^{n^*-1} = r^0 = 1.$$

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე

$$R_s(Li, 1s) = N_{Li}(1s) e^{-2,7r}$$

$2s$ ელექტრონისათვის მივიღებთ:

$$Z - \sum_i \sigma_i = 3 - 2 \cdot 0,85 = 3 - 1,70 = 1,3;$$

$$n^* = n = 2; \quad n^* - 1 = 1;$$

$$\frac{Z - \sum \sigma_i}{n^*} = \frac{1,3}{2} = 0,65$$

$$R_s(Li, 2s) = N_{Li}(2s) r e^{-0,65r}$$

ბორის ატომისათვის: $1s^2 2s^2 2p$
 $1s$ ელექტრონისათვის:

$$Z - \sigma = 5 - 0,30 = 4,70;$$

$$n^* = n = 1; \quad n^* - 1 = 0; \quad r^{n^* - 1} = r^0 = 1.$$

$$R_s(B, 1s) = N_B(1s) e^{-4,7r}$$

$2s, 2p$ ელექტრონებისათვის:

$$Z - \sum_i \sigma_i = 5 - (2 \cdot 0,85 + 2 \cdot 0,35) = 2,6$$

$$n^* = n = 2; \quad n^* - 1 = 1; \quad r^{n^* - 1} = r; \quad \frac{Z^*}{2} = 1,3.$$

$$R_B(B, 2s, 2p) = N_B(2s, 2p) r \cdot e^{-1,3r}$$

ალუმინის ატომისათვის, რომლის ელექტრონული აგებულება ხასიათდება $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ გარსით, გამოვთვალოთ ეფექტური მუხტების სიდიდეები. ამ მონაცემების საფუძველზე უკვე აღვიღია ტალღური ფუნქციების შედგენა.

$$1s: Z - \sigma = 13 - 0,30 = 12,7$$

$$2s, 2p: Z - \sum_i \sigma_i = 13 - (2 \cdot 0,85 + 0,35 \cdot 7) = \\ = 13 - 4,15 = 8,85$$

$$3s, 3p: Z - \sum_i \sigma_i = 13 - (2 \cdot 1 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 0,35) = \\ = 13 - 9,50 = 3,50$$

2.7. რომ გამოვთვალოთ ჰელიუმის $He 1s^2$ იონიზაციის პირველი პოტენციალის მნიშვნელობა; უნდა გამოვთვალოთ სლექტრის ფორ-

მელით ორივე ელექტრონის ენერგია. ამის შემდეგ უნდა დავადგინოთ He^+1s იონის ენერგია (იონიზაციის მეორე პოტენციალი). ამ ორი ენერგიის მნიშვნელობების სხვაობა განსაზღვრავს იონიზაციის პირველი პოტენციალს.

$He1s^2$ სისტემის ელექტრონული ენერგია ტოლია

$$E(He1s^2) = -2 \left(\frac{1}{2} \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \right) = -\frac{(2-0,3)^2}{1^2} =$$

$$= -1,70^2 \text{ ატ. ერთ.} = -2,89 \text{ ატ. ერთ.} =$$

$$-2,89 \cdot 27,21 \text{ ე. ვ.} = -78,64 \text{ ე. ვ.}$$

He^+1s სისტემის ელექტრონული ენერგია.

$$E(He^+1s) = -\frac{1}{2} \cdot 2^2 \text{ ატ. ერთ.} = -2 \cdot 27,21 \text{ ე. ვ.} =$$

$$= -54,42 \text{ ე. ვ.}$$

იონიზაციის პირველი პოტენციალი ტოლია

$$E(He1s^2) - E(He^+1s) = -(78,64 - 54,42) \text{ ე. ვ.} = -24,22 \text{ ე. ვ.}$$

2.8. რომ გამოვთვალოთ r_1^2 უნდა გამოვიყენოთ საშუალო სიდიდის განსაზღვრის ფორმულა. თუ r_1^2 გამოითვლება წყალბადის ატომის ძირითადი მდგომარეობისათვის, მაშინ უნდა გამოვიყენოთ სათანადო ტალღური ფუნქცია

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$r_1^2 = \int \psi_{1s}(r) r^2 \psi_{1s}(r) dv = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{a_0^3} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta =$$

$$= \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{a_0^3} 2\pi \cdot 2 \cdot \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr =$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \cdot \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

მოცემული ინტეგრალის ამოხსნისათვის უნდა მივიღოთ შემდეგ-
ლობაში, რომ

$$\int_0^{\infty} r^n \cdot e^{-br} dr = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

ქართული
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა
აкадеმიის
გამოცემის

აქედან

$$r_0^3 = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^5} = 3a_0^3$$

2.9. დავამტკიცოთ წყალბადის ატომის 1s და 2s მდგომარეობების შესაბამისი ტალღური ფუნქციების ორთოგონალობა. ეს ფუნქციები დამოკიდებულია მხოლოდ ელექტრონისა და ბირთვის შორის r მანძილზე.

$$\psi_H(1s) = N(1s)e^{-r}; \quad \psi_H(2s) = N(2s)(2-r)e^{-\frac{r}{2}}$$

გამოვთვალოთ ინტეგრალი

$$\begin{aligned} \int \psi_H(1s)\psi_H(2s)dv &= N \int e^{-r}(2-r)e^{-\frac{r}{2}}r^2 \sin\theta d\theta d\varphi = \\ &= N \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2}r} r^2(2-r)dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = \\ &= 4\pi N \left\{ \int_0^{\infty} 2e^{-\frac{3}{2}r} r^2 dr - \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2}r} r^3 dr \right\} \end{aligned}$$

რომ გამოვთვალოთ ფრჩხილში მოთავსებული ინტეგრალები უნდა გამოვიყენოთ გარკვეული ტიპის განსაზღვრული ინტეგრალისათვის ჩვენთვის უკვე ცნობილი შემდეგი ფორმულა:

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-br} dr = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

აქედან გამოვძინარე,

$$\int \psi(1s)\psi_H(2s)dv = 4\pi N \left\{ 2 \cdot \frac{2!}{\left(\frac{3}{2}\right)^3} - \frac{3!}{\left(\frac{3}{2}\right)^4} \right\} =$$

$$= 4\pi N \left\{ \frac{2 \cdot 2 \cdot 1}{\left(\frac{3}{2}\right)^3} - \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{\left(\frac{3}{2}\right)^4} \right\} =$$

$$= 4\pi N \left\{ \frac{2^2 \cdot 2^3}{3^3} - \frac{3 \cdot 2^2 \cdot 2}{3^4} \right\} = 4\pi N \cdot 0$$



ქართული
ენციკლოპედია

თბილისი, 2010 წელი

2.10. რომ გავარკვეოთ Ψ_{p_x} და Ψ_{p_y} ტალღური ფუნქციების ორ-
თოგონალობა უნდა ავიღოთ სრული ფუნქციების მნიშვნელობები და
გამოეთვალთ შემდეგი ინტეგრალის მნიშვნელობა:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \Psi_{p_x} \Psi_{p_y} dv \quad (1)$$

$$\Psi_{p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-\frac{r}{a}} \sin \Theta \cos \varphi \quad (2)$$

$$\Psi_{p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-\frac{r}{a}} \sin \Theta \sin \varphi \quad (3)$$

$$dv = r^2 \sin \Theta dr d\Theta d\varphi \quad (4)$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \Psi_{p_x} \Psi_{p_y} dv = \frac{1}{32\pi} \int_0^{\infty} r^4 dr \int_0^{2\pi} \sin \varphi \cos \varphi d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2 \Theta d\Theta \quad (5)$$

გამოეთვალთ შემდეგი ინტეგრალების მნიშვნელობები:

$$\int_0^{\infty} r^4 dr = \frac{1}{5} r^5 \Big|_0^{\infty} = \infty \quad (6)$$

$$\int_0^{\pi} \sin^2 \Theta d\Theta = \int_0^{\pi} \sin^2 \Theta \cdot \sin \Theta d\Theta = - \int_0^{\pi} (1 - \cos^2 \Theta) d\cos \Theta =$$

$$= - \cos \Theta \Big|_0^{\pi} + \frac{1}{3} \cos^3 \Theta \Big|_0^{\pi} =$$

$$= -(\cos \pi - \cos 0) + \frac{1}{3} (\cos^3 \pi - \cos^3 0) = \frac{4}{3} \quad (7)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi = -\frac{1}{2} \cos^2 \varphi \Big|_0^{2\pi} =$$

$$= -\frac{1}{2} (\cos^2 2\pi - \cos^2 0) = -\frac{1}{2} (1 - 1) = 0 \quad (8)$$

იმის გამო, რომ მეხუთე ინტეგრალში ერთ-ერთი მამრავლი უდრის ნულს $\int \psi_{p_x} \psi_{p_y} dv = 0$, ე. ი. ψ_{p_x} და ψ_{p_y} ფუნქციები ორთოგონალურია.

3.01. რომ ამოვხსნათ დასმული ამოცანა უნდა დავადგინოთ α და β პარამეტრების მნიშვნელობები. ამისათვის საჭიროა ϵ_1 , და ϵ_2 გავაწარმოოთ შესაბამისი პარამეტრებით და წარმოებულები გავუტოლოთ ნულს. ამის შემდეგ უნდა ჩავსვათ პარამეტრების მნიშვნელობები ენერგიების გამოსახულებებში. აქედან ჩვენ მივიღებთ ენერგიების მინიმალურ მნიშვნელობებს. ჩავატაროთ ეს ოპერაციები.

$$\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{3}{2} \alpha - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \alpha^{1/2} \right) = \frac{3}{2} - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \alpha^{-1/2} = 0,$$

$$\frac{3}{2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}}; \quad \sqrt{\alpha} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}}; \quad \alpha = \frac{4}{9} \cdot \frac{2}{\pi} = \frac{8}{9\pi},$$

$$\epsilon_1^{min} = \frac{3}{2} \cdot \frac{8}{9\pi} - 2 \sqrt{\frac{16}{9\pi^2}} = \frac{4}{3\pi} - 2 \frac{4}{3\pi} = -\frac{4}{3\pi} =$$

$$= -0,4244 \text{ ატ. ერთ.},$$

$$\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{2} \beta^2 - \beta \right) = \beta - 1 = 0; \quad \beta = 1.$$

$$\epsilon_2^{min} = \frac{1}{2} \cdot 1 - 1 = -0,500 \text{ ატ. ერთ.}$$

ცნობილია, რომ წყალბადის ატომის ზუსტი ენერგია უდრის—0,5

ატ. ერთ. ასეთი მნიშვნელობა მიღებულია $\epsilon_2^{m/n}$ სიდიდისაღვის ფუნქციის გამოყენებით. აქ არაფერია გასაკვირი რადგანაც ψ_2 წარმოადგენს წყალბადის ატომის საკუთარ ზუსტ ტალღურ ფუნქციას მისგან არსებითად განსხვავებული ψ_1 ტალღური ფუნქციის გამოყენების დროს მიღებულია ენერგია $\epsilon_1^{m/n}$, რომელიც მხოლოდ 15% -ით განსხვავდება ზუსტი ენერგიისაგან. აქედან გამომდინარეობს მნიშვნელოვანი დასკვნა, რომლის მიხედვით ენერგიის გამოთვლა მიახლოებითი ფუნქციით ვარიაციული მეთოდის საფუძველზე იძლევა შედარებით კარგ შედეგს. საერთოდ უნდა ითქვას, რომ ვარიაციული მეთოდის გამოყენებისას ფარდობითი ცდომილება სხვადასხვა სისტემების ენერგიებში, ყოველთვის გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე დაშვებული ცდომილება მათი ტალღური ფუნქციის გამოსახულებაში.

4.01. რომ გამოვთვალოთ ნორმირების მუდმივა ფუნქციისათვის $\psi = N[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]$ უნდა გამოვიყენოთ ტალღური ფუნქციის ნორმირების პირობა:

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= N^2 \int [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]^2 d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= N^2 \left\{ \int \psi_a^2(1)\psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 + 2 \int \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 + \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_a^2(2)\psi_b^2(1) d\tau_1 d\tau_2 \right\} \end{aligned}$$

რადგანაც

$$\int \psi_a(1)^2 d\tau_1 \int \psi_b(2)^2 d\tau_2 = 1; \quad \int \psi_a^2(2) d\tau_2 \int \psi_b^2(1) d\tau_1 = 1$$

$$\int \psi_a(1)\psi_b(1) d\tau_1 = \int \psi_a(2)\psi_b(2) d\tau_2 = S$$

$$\int \psi^2 d\tau = N^2 \{ 1 + 2S^2 + 1 \} = N^2(2 + 2S^2) = 1$$

აქედან ნორმირების მუდმივა უდრის

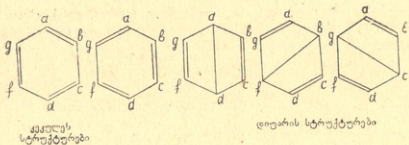
$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}$$

4.02. ქვემოთ მოცემულია არაორთოგონალობის გამოთვლის შავალითი აღნიშნული პირობებისათვის.

$$R = 0,74 \text{ \AA}; \quad D = \frac{R}{a_0} = \frac{0,74}{0,53} = 1,396 \approx 1,40$$

$$S = e^{-D} \left(1 + D + \frac{1}{3} D^2 \right) = e^{-1,40} \left(1,00 + 1,40 + \frac{1,96}{3} \right) = \frac{1}{4,06} \left(2,40 + \frac{1,96}{3} \right) = \frac{3,05}{4,06} = 0,75.$$

4.03. თუ ბმის ჯვრადობის გამოსათვლელად მხედველობაში მივიღებთ ქვემოთ მოყვანილ დიუარის სტრუქტურებს.



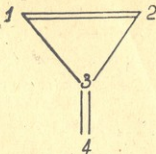
და ჩავთვლით მათ მონაწილეობას ერთნაირი წონით, მაშინ

$$k_{ab} = \frac{1}{5} (2 + 1 + 1 + 1 + 2) = \frac{7}{5} = 1,4.$$

5.01. ჰიუკელის მარტივი თეორიით კვადრატული ციკლობუტადიენის დეტერმინანტს, გამოსახულს x -თ და 1-თ, აქვს შემდეგი ფორმა:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

5.02. შეთილენციკლობრობენის მოლეკულა სქემატურად შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:



π -ელექტრონების მქონე ნახშირბადის ატომები დანომრილია 1-დან 4-მდე, ამიტომ შესაბამის დეტერმინანტს აქვს შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

დეტერმინანტის ამოხსნით მივიღებთ შემოთხე რიგის განტოლებას:

$$x^4 - 4x^2 + 2x + 1 = 0$$

5.03. P_{23} ბმის რიგის გამოთვლისათვის გასათვალისწინებელია, რომ კოეფიციენტები c_2 და c_3 ტალღურ ფუნქციებთან ტოლია

$$\psi_1: c_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}; \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{6}},$$

$$\psi_2: c_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}; \quad c_3 = -\frac{1}{\sqrt{12}},$$

$$\psi_3: c_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}; \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}.$$

აქედან გამოვძინარე

$$P_{23} = 2 \left[\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} - \frac{1}{\sqrt{12}} \cdot \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{4}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4}} \right] =$$

$$= 2 \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{12} + \frac{1}{4} \right] = \frac{2}{3} = 0,667$$

5.04. ამოცანის გადასაწყვეტად გამოვიყენოთ პირიდინის დასახლებული მოლეკულური ორბიტალები:

$$\varphi_1 = 0,6463\chi_1 + 0,4131\chi_2 + 0,2949\chi_3 + 0,2589\chi_4 +$$

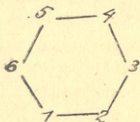
$$+ 0,2949\chi_5 + 0,4131\chi_6,$$

$$\varphi_2 = 0,5169\chi_1 + 0,0820\chi_2 - 0,4088\chi_3 - 0,6202\chi_4 + 0,0820\chi_5 -$$

$$- 0,4088\chi_6 + 0,0820\chi_7,$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6).$$

ქვემოთ მოცემულია ატომების ნუმერაცია პირიდინში:



მუხტი ატომზე გამოისახება ფორმულით:

$$Z_{\mu} = 1 - \sum_i n_i q_{\mu i}^2$$

აზოტის ატომისათვის

$$Z_N = 1 - q_N = 1 - \sum_i n_i q_{\mu i}^2 =$$

$$= 1 - 2(0,6463^2 + 0,5169^2 + 0^2) =$$

$$= 1 - 2(0,4177 + 0,2672) = 1 - 2 \cdot 0,6849 = -0,370.$$

მორე ნომრის მქონე ნახშირბადის ატომისათვის

$$Z_{C_2} = 1 - q_{C_2} = 1 - 2 \left\{ 0,4131^2 + 0,0820^2 + \left(\frac{1}{2} \right)^2 \right\} =$$

$$= 1 - 2 \{ 0,1706 + 0,0067 + 0,250 \} =$$

$$= 1 - 2 \cdot 0,4273 = 1 - 0,8546 = 0,1454.$$

საგულისხმოა, რომ არაემპირიული მეთოდით ჩატარებული გამოთვლებით (კლარკი და სკანლენი, 1974 წ.) მიღებულია აზოტის ატომისათვის მუხტი $-0,252$, ხოლო აღნიშნული ნახშირბადატომისათვის $0,067$ -ის ტოლი.

5.05. ამოცანის გადასაწყვეტად ჩვენ უნდა გამოვიყენოთ დელ-რეს მერ მოცემული პარამეტრები (იხ. ცხრილი 5 08). ამ პარამეტრებს აქვს შემდეგი მნიშვნელობები: $\delta_{CF}^{(e)} = 0,07$; $\gamma_{CF} = 0,1$; $\epsilon_{CF} = 0,85$; $\delta_F^{(e)} = 0,57$; $\gamma_{FC} = 0,1$.

როგორც ცნობილია, სიდიდეები δ_C და δ_F გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\delta_C = \delta_C^{(0)} + \gamma_{CF} \delta_F = 0,07 + 4 \cdot 0,1 \cdot \delta_F;$$

$$\delta_F = \delta_F^{(0)} + \gamma_{FC} \delta_C = 0,57 + 0,1 \cdot \delta_C.$$

ამ განტოლებების ამოხსნით მივიღებთ:

$$\delta_C = 0,30; \quad \delta_F = 0,60.$$

ამის შემდეგ უნდა გამოვთვალოთ მუხტი ატომზე, რომელიც განპირობებულია მასთან ქიმიურად შებმული ფტორის ერთი ატომით

$$q_C^{(F)} = \frac{\frac{\delta_F - \delta_C}{2\varepsilon_{C-F}}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\delta_F - \delta_C}{2\varepsilon_{C-F}}\right)^2}} = \frac{\frac{0,60 - 0,30}{2 \cdot 0,85}}{\sqrt{1 + 0,17^2}} \approx \frac{0,17}{\sqrt{1 + 0,03}} \approx 0,17.$$

ასეთი წესით გამოვიტვილით მუხტს ფტორის ატომზე

$$q_F^{(C)} = -0,17.$$

საბოლოოდ, ნახშირბადის ატომს ექნება მუხტი $Q_C = 0,68$ და ფტორის ატომს $Q_F = -0,17$. თუ ჩვენ შევადარებთ *ab initio* გამოთვლების შედეგებს დელ-რეს მეთოდით მიღებულ მონაცემებთან, დავინახავთ, რომ მათ შორის შედარებით კარგი თანხმობაა.

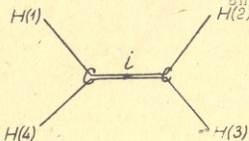
6.01. არსებობს მოლეკულები, რომლებსაც გააჩნია სიმეტრიის ნიშნებიდან მხოლოდ ბრუნვითი ღერძი $C_1 = E$. რომელიც ფაქტობრივად ნიშნავს სიმეტრიის არაარსებობას—ანტისიმეტრიას. მაგალითი ხათვის შეიძლება მოვიტანოთ ფტორქლორბრომეთანის CHFClBr და 1—თორ—2—ქლორეთანის $\text{FH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ მოლეკულები.

6.02. ფოსგენის COCl_2 და ცის-დიქლორეთილენის $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ მოლეკულებსათვის დამახასიათებელია C_{2v} სიმეტრიის ღერძი.

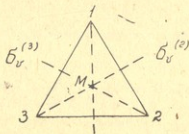
6.03. ეთილენისა და ბენზოლის მოლეკულები ხასიათდება სიმეტრიის ცენტრით. მართლაც, თუ ვადავიტანთ ეთილენის წყალბადის ატომს $H(2)$ (i —წერტილის გავლით) მოლეკულის მარცხენა მხარეზე,

მაშინ ჩვენ შევხვდებით $H(4)$, რომელიც ეკვივალენტურია $H(2)$ ატომის და ასე შემდეგ. ასეთივე სურათს აქვს ადგილი ბენზოლის მოლეკულისათვის.

ქართული
სიმეტრიის



6.04 ტოლგვერდა სამკუთხედისათვის დამახასიათებელია შემდეგი სიმეტრიის ოპერაციები:



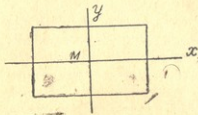
E —იდენტურობის (იგივეობის) ოპერაცია, C^+ —მობრუნება 120° -ით საათის ისრის მიმართულებით ღერძის გარშემო, რომელიც გადის M წერტილზე და არის სამკუთხედის სიბრტყის მართობული.

C^- —ისეთივე მობრუნება, მხოლოდ საათის ისრის საწინააღმდეგო მიმართულებით.

$\sigma_v^{(1)}$ —არეკლა, სიბრტყეში, რომელიც გადის სამკუთხედის M წერტილზე და მის 1 სათავეზე და სამკუთხედის სიბრტყის მართობულია. ანალოგიურია დანარჩენი $\sigma_v^{(2)}$ და $\sigma_v^{(3)}$ სიმეტრიის ოპერაციები.

მართკუთხედის სიმეტრიის ოპერაციები შეიძლება დავადგინოთ, თუ განვიხილავთ მართკუთხედის ნახაზს:

მართკუთხედის ოპერაციები ეკუთვნის D_{2h} ჯგუფს და მოიცავს შემდეგ ოპერაციებს:



$E, 3C_2, 3\sigma, i$

6.05. ტეტრაედრი წარმოადგენს

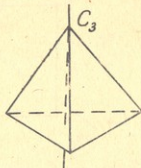
ძალიან გავრცელებულ ფიგურას.

ტეტრაედრული ფორმის მოლეკულებს აქვს დიდი მნიშვნელობა ქიმიაში. განვიხილოთ ასეთი სხეულის სიმეტრიის თვისებები. ტეტრაედ-

რის სიმეტრიის ჯგუფი აღინიშნება T_d სიმბოლოთი და მოიცავს 24 სიმეტრიის ოპერაციას.

დავიწყოთ ბრუნვის ღერძებიდან. დავაცნოთ ტეტრაედრი მის ბაზისზე და წვეროდან დაფუშვით პერპენდიკულარი.

ასეთი მოქმედებით ჩვენ მივიღებთ შესაძლებლობას მოვაბრუნოთ ტეტრაედრი 120° -ზე და 240° -ზე პერპენდიკულარის, ე. ი. C_3 ღერძის ირგვლივ. საგულისხმოა ის, რომ ასეთი სახის ბრუნვითი ღერძი იქნება 4, ე. ი. სულ გვექნება $8C_3$. გარდა ამისა ტეტრაედრი შეიძლება დავაყენოთ მის ერთ-ერთ გვერდზე და შევავროთ ამ გვერდის და მოპირდაპირე გვერდის შუაწერტილები, მაშინ ჩვენ მივიღებთ მეორე რიგის ღერძს C_2 . სულ შეიძლება ვნახოთ სამი ღერძი C_2 .



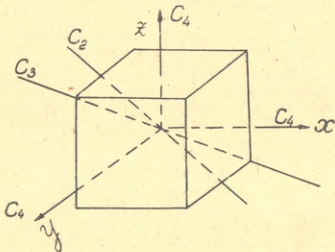
ახლა შევეხოთ არეკვლის სიბრტყეებს, რომლებიც დამახასიათებელია ტეტრაედრისათვის. ეს ისეთი სიბრტყეებია, რომლებიც გადიან ბრუნვით ღერძებზე და ყოფენ ერთ-ერთ გვერდს ორ თანაბარ ნაწილად. სულ ასეთი არის ექვსი სიბრტყე $6\sigma_d$.

ტეტრაედრის ახასიათებს აგრეთვე უფრო რთული სიმეტრიის ოპერაცია, რომელიც ორი ქვეოპერაციიდან შედგება. თუ მოვაბრუნებთ ტეტრაედრს მეორე რიგის ღერძის მიმართ 90° -ით ან 270° -ით და შემდეგ მოვახდენთ არეკვლას სიბრტყეში, რომელიც გამოყენებულია ბრუნვითი ღერძის მიმართ მართობულია, მაშინ მივიღებთ ტეტრაედ-

რის გამოსავალ კონფიგურაციას. აღნიშნული სიმეტრიული ოპერაცია აღინიშნება S_4 . სულ არის ცნობილი $6S_4$, ზემოთ ჩამოთვლილ ოპერაციებს ემატება იგივეობის ოპერაცია E .

ქართული სიმეტრია

კუბი აგრეთვე არის მაღალსიმეტრიული სხეული. კუბის ბრუნვითი მოძრაობის განხილვით. კუბის მოცემული სურათიდან ჩანს, რომ თუ მოვათავსებთ კოორდინატთა სათავეს კუბის ცენტრში, მაშინ სამი მეოთხე რიგის ღერძები დაემთხვევა x , y და z საკოორდინატო ღერძებს. ეს ღერძები ვადის საწინააღმდეგოდ განლაგებული წახნაგების ცენტრებზე, ამ ღერძებს თანხვდება მეორე რიგის $C_2 = C_4^2$ სამი ღერძი.



არის აგრეთვე მესამე რიგის ოთხი ღერძი C_3 , რომლებიც თანხვდება კუბის დიაგონალებს. აგრეთვე უნდა გავითვალისწინოთ ექვსი მეორე რიგის ღერძი C_2 , რომლებიც აერთიანებენ საპირისპირო წიბოების შუაწერტილებს.

კუბის სიმეტრია მდიდარია აგრეთვე არაკველის სიბრტყეებით. არის სიმეტრიის სამი სიბრტყე σ_h , კუბის წახნაგების პარალელური და ექვსი სიბრტყე σ_d , რომლებიც ვადიან საპირისპირო წიბოებზე. ამასთან, კუბს გააჩნია სიმეტრიის ცენტრი. იგივეური ოპერაციის E -ს ჩათვლით კუბს ახასიათებს სულ 26 სიმეტრიის ოპერაცია.

6.06. ადვილად ვასაგებია, რომ C_{2v} ჯგუფის ერთი და იმავე სი-

მეტრიული ოპერაციების ორჯერ ჩატარებით ჩვენ უნდა მივიღოთ იგიველი მდგომარეობა, ე. ი.

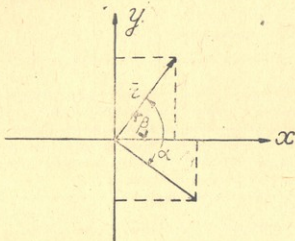
$$C_2 \cdot C_2 = E; \sigma_v \cdot \sigma_v = E; \sigma'_v \cdot \sigma'_v = E.$$

აქედან ჩანს, რომ

$$C_2 = C_2^{-1}; \sigma_v = \sigma_v^{-1}; \sigma'_v = \sigma'_v^{-1}.$$

6.07. სვეტური მატრიცები გამოსახავენ ვექტორებს და კვადრატული მატრიცებით ხასიათდება სიმეტრიის ოპერაციები.

6.08. წარმოვადგინოთ ვექტორი r , რომელიც მოთავსებულია xoy



სიბრტყეში (იხ. ნახ.). r ვექტორი x ღერძთან ქმნის β —კუთხეს. ამის საფუძველზე შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ ვექტორის საწყისი კოორდინატები:

$$x_1 = r \cdot \cos \beta; \quad y_1 = r \cdot \sin \beta$$

ვექტორის მობრუნებით α კუთხით xoy სიბრტყეში მივიღებთ მის ახალ კოორდინატებს:

$$x_2 = r \cos(\alpha - \beta); \quad y_2 = -r \sin(\alpha - \beta)$$

ახალი კოორდინატების გამოსახულებებში ტრიგონომეტრიული ფუნქციები წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:

$$\cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta,$$

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \cos \beta - \cos \alpha \sin \beta.$$

თუ ჩაესვამთ მოცემულ თანადარდობებს x_2 -ს და y_2 -ს მათში მივიღებთ:

$$x_2 = r \cos \alpha \cos \beta + r \sin \alpha \sin \beta = x_1 \cos \alpha + y_1 \sin \alpha$$

$$y_2 = -r \sin \alpha \cos \beta + r \cos \alpha \sin \beta = -x_1 \sin \alpha + y_1 \cos \alpha$$

მიღებულ გამოსახულებებს მატრიცულ ფორმაში ექნებათ შემდეგი სახე:

$$\begin{vmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x_1 \\ y_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_2 \\ y_2 \end{vmatrix}$$

მოცემულ მატრიცულ გამოსახულებაში პირველი მამრავლი წარმოადგენს r ვექტორის α კუთხით მობრუნების მატრიცას.

6.09. თუ გავითვალისწინებთ d —ტალღური ფუნქციების გეომეტრიულ სახეს, შეიძლება ადვილად შევევსოთ მოცემული ცხრილი. მაგალითად, ψ_{dx} ფუნქციაზე C_2 -ის მოქმედება (ბრუნვა α —ღერძის გარშემო 180° -ით) არ შეცვლის ფუნქციას და φ .

შევსებულ ცხრილს აქვს შემდეგი სახე:

ფუნქცია	E	C_2	σ_x	σ_y
ψ_{dx}	ψ_{dx}	ψ_{dx}	$-\psi_{dx}$	$-\psi_{dx}$
ψ_{dx^2}	ψ_{dx^2}	$-\psi_{dx^2}$	$-\psi_{dx^2}$	ψ_{dx^2}
ψ_{dy}	ψ_{dy}	$-\psi_{dy}$	ψ_{dy}	$-\psi_{dy}$
$\psi_{dx^2-y^2}$	$\psi_{dx^2-y^2}$	$\psi_{dx^2-y^2}$	$\psi_{dx^2-y^2}$	$\psi_{dx^2-y^2}$
ψ_{dy^2}	ψ_{dy^2}	ψ_{dy^2}	ψ_{dy^2}	ψ_{dy^2}

6.10. C_3 ოპერაციის შეუღლებული ოპერაცია მოიძებნება შემდეგი გამოსახულების მნიშვნელობის დადგენით:

$$\sigma_y^{(1)} C_3 \sigma_y^{(1)-1} \cdot$$

ეს გამოსახულება უნდა გვეტოლოს

$$\sigma_2^{(1)} C_3 \sigma_2^{(1)-1} = \sigma_2^{(1)} C_3 \sigma_2^{(1)}$$

მართლაც, გამრავლების ცხრილიდან ჩანს, რომ $\sigma_2^{(1)} \sigma_2^{(1)} = E$ (იხ. ნახ. 334 გვ.ზე). ამიტომ $\sigma_2^{(1)} = \sigma_2^{(1)-1}$. „ნამრავლის“ მოძებნა შეიძლება ცხრილის საშუალებით. ამისათვის დავადგინოთ, რას შეესაბამება C_3 -ის (უნდა ავილოთ პირველ სტრიქონში მდგომი C_3) და $\sigma_2^{(1)}$ -ის (უნდა ავილოთ მარცხენა პირველი სვეტიდან $\sigma_2^{(1)}$) გადაკვეთა. გადაკვეთის უჯრედში მოთავსებულია $\sigma_2^{(2)}$. ახლა წინამოცემული ტოლობა უნდა დაწვეროთ შემდეგნაირად:

$$\sigma_2^{(1)} C_3 \sigma_2^{(1)} = \sigma_2^{(1)} \cdot \sigma_2^{(2)}$$

$\sigma_2^{(1)} \cdot \sigma_2^{(2)}$ „ნამრავლის“ მოსაძებნად დავადგინოთ $\sigma_2^{(1)}$ (სტრიქონიდან) და $\sigma_2^{(2)}$ (სვეტიდან) გადაკვეთის უჯრედი. ირკვევა, რომ ამ უჯრედში მოთავსებულია C_3^2 ოპერაცია.

ზემოხსენებულისაგან გამომდინარე დადგენილია, რომ C_3 -ის ოპერაციის შედეგად მიღებული არის $C_3^2 = C_3^{-1}$ და ეს ორი ოპერაცია შეადგენს C_3 ჯგუფის ერთ-ერთ კლასს.

6.11. რომ მოვძებნოთ σ_2 ოპერაციის შესაბამისი მატრიცა, ჩვენ უნდა ვიციოდეთ ნებისმიერი ოპერაციის მოქმედება C_3 ჯგუფის ფარგლებში შესაბამის ტალღურ ფუნქციებზე. ამისათვის გამოვიყენოთ ორბიტალების განლაგების სქემა (იხ. ნახ. 334 გვ.ზე). როგორც ჩანს, არეკვლის სიბრტყე σ_2 გადის χ_2 და χ_4 ტალღურ ფუნქციებზე და კვეთს შუაში χ_3 და χ_1 შემაერთებელ ხაზს. მიღებული მონაცემები მოცემულია ცხრილის სახით:

R	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3^+	C_3^-
$R\chi_1$	χ_1	χ_1	χ_3	χ_2	χ_2	χ_3
$R\chi_2$	χ_2	χ_3	χ_2	χ_1	χ_3	χ_1
$R\chi_3$	χ_3	χ_2	χ_1	χ_3	χ_1	χ_2
$R\chi_4$	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4

ახლა ვიმოქმედოთ **B** სიმეტრიის ოპერაციით (ოპერატორით), რომელიც ტოლია σ_2 , ე. ი. $B = \sigma_2$. ჩაეწეროთ ეს მოქმედება ზოგადი სახით:

$$B\chi_1 = B_{11}\chi_1 + B_{12}\chi_2 + B_{13}\chi_3 + B_{14}\chi_4$$

$$B\chi_2 = B_{21}\chi_1 + B_{22}\chi_2 + B_{23}\chi_3 + B_{24}\chi_4$$

$$B\chi_3 = B_{31}\chi_1 + B_{32}\chi_2 + B_{33}\chi_3 + B_{34}\chi_4$$

$$B\chi_4 = B_{41}\chi_1 + B_{42}\chi_2 + B_{43}\chi_3 + B_{44}\chi_4$$



მერე შევადაროთ σ_2 მოჭმელების შედეგი ამ ცხრილში
 ველზე მივიღებთ, რომ

$$B\chi_1 = \chi_3, \text{ ე. ი. } B_{13} = 1 \text{ და დანარჩენი კოეფიციენტები ნულებია,}$$

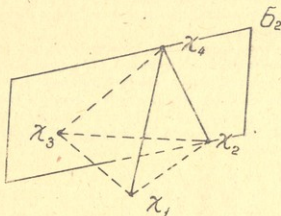
$$B\chi_2 = \chi_2, \text{ ე. ი. } B_{22} = 1 \text{ და დანარჩენი } B_{ij} = 0,$$

$$B\chi_3 = \chi_1, \text{ ე. ი. } B_{31} = 1 \text{ და დანარჩენი } B_{ij} = 0,$$

$$B\chi_4 = \chi_4, \text{ ე. ი. } B_{44} = 1 \text{ და დანარჩენი } B_{ij} = 0.$$

საბოლოოდ σ_2 შესაბამისი მატრიცა ლებულობს შემდეგ სახეს:

$$[\sigma_2] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



$$\sigma_2 \chi_1 = \chi_3$$

$$\sigma_2 \chi_2 = \chi_2$$

$$\sigma_2 \chi_3 = \chi_1$$


$$\sigma_2 \chi_4 = \chi_4$$

6.22. იმისათვის, რომ შევასრულოთ დასმული ამოცანა, საჭიროა მოვიშველიოთ C_{36} ჯგუფის დაუყვანადი მატრიცული წარმოდგენების ცხრილი. ამ ცხრილის მიხედვით:

$$[\Gamma_1(R)]_{11} = \{ 1, 1, 1, 1, 1, 1 \}$$

$$[\Gamma_3(R)]_{11} = \left\{ 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$$

პირველი შემთხვევისათვის გვექნება:

$$\sum_{\mathbf{R}} \Gamma_1(\mathbf{R})_{11} \cdot \Gamma_2(\mathbf{R})_{11} = 1 \cdot 1 + \left(1 \cdot -\frac{1}{2}\right) + \left(1 \cdot -\frac{1}{2}\right) +$$


ქართული
ენციკლოპედია

$$+ (1 \cdot -1) + 1 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} = 0.$$

მეორე შემთხვევისათვის:

$$[\Gamma_2(\mathbf{R})]_{11} = \{1, 1, 1, -1, -1, -1\}$$

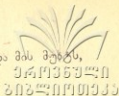
$$\sum_{\mathbf{R}} [\Gamma_1(\mathbf{R})]_{11} \cdot [\Gamma_2(\mathbf{R})]_{11} = 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 +$$
$$+ 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) = 0$$

ლ ა მ ა ტ ე ჯ ა

ზოგიერთი ფიზიკური მუდმივა

სიდიდეთა დასახელება	აღნიშვნა	მნიშვნელობა	საერთაშორისო სისტემა	CGS ერთეულები
სინათლის სიჩქარე ვაკუუმში ელემენტარული მუხტი	c	299792458	მ. წმ ⁻¹	10 ¹⁰ სმ. წმ ⁻¹
	e	1,6021892	10 ⁻¹⁹ კლ	10 ⁻¹⁰ CGSE ერთ.
პლანკის მუდმივა	h	6,626176	10 ⁻²⁴ ჯ წმ	10 ⁻²⁷ ერგოწმ
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	1,0545887	10 ⁻³⁴ ჯ. წმ.	10 ⁻²⁷ ერგო წმ.
ავოგადროს მუდმივა	N_A	6,022045	10 ²³ მოლი ⁻¹	10 ²³ მოლი ⁻¹
უძრავი ელექტრონის მასა	m_e	9,109534	10 ⁻³¹ კგ	10 ⁻²⁸ გ
უძრავი პროტონის მასა	m_p	1,6726585	10 ⁻²⁷ კგ	10 ⁻²⁴ გ
პროტონისა და ელექტრონის მასების შეფარდება	$\frac{m_p}{m_e}$	1836,15152		
ზორის რადიუსი	a_0	5,2917706	10 ⁻¹¹ ა	10 ⁻⁹ სმ
ზორის მაგნეტონი	μ_B	9,274078	10 ⁻²⁴ ჯ. გს ⁻¹	10 ⁻²¹ ერგო. გს ⁻¹
ელექტრონის მაგ. მომენტა	μ_e	9,284832	10 ⁻²⁴ ჯ. გს ⁻¹	10 ⁻²¹ ერგო. გს ⁻¹
ვაზის უნივერსალური მოლარული მუდმივა	R	8,31441	ჯ.მოლი ⁻¹ კ ⁻¹	10 ⁷ ერგო. მოლი ⁻¹ .კ ⁻¹
ბოლცმანის მუდმივა	k	1,380662	10 ⁻²³ ჯ.კ ⁻¹	10 ⁻¹⁶ ერგო. კ ⁻¹

ატომური ერთეულები



თუ მივიღებთ ერთის ტოლად ელექტრონის მასას და მის მუხტს, აგრეთვე გადახაზულ პლანკის მუდმივას

$$m_e = 1; e = 1; \hbar = 1,$$

მაშინ მანძილის ატომურ ერთეულად გვევლინება

$$\frac{\hbar^2}{m_e^2} = 1 \text{ ბორი,}$$

ენერჯიის ერთეულად

$$\frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 1 \text{ ჰარტრი}$$

და სიჩქარისა და დროის ერთეულებად შესაბამისად

$$\frac{e^2}{\hbar} \text{ და } \frac{\hbar^2}{m_e e^4}$$

ელექტრონის ენერჯია CGS სისტემაში წყალბადმაგვარ ატომში გამოისახება განტოლებით

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \text{ ატ. ერთ.}$$

აქედან გამომდინარე, წყალბადის ატომის s -ელექტრონის ენერჯია

$$E_H = -\frac{1}{2} \text{ ატ. ერთ.} = -\frac{1}{2} \text{ ჰარტრი.}$$

ფიზიკური სიდიდეები, გამოსახული ხვედასხვა ერთეულებით ენერჯიის ერთეულები

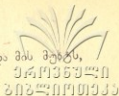
1 კალ. = 4,1840 ჯოული.

1 ჯოული = 10^7 ერგი.

1 ელექტრონ-ვოლტი. მოლი⁻¹ = 23,069 კკალ. მოლი⁻¹ = 96.520 კ. ჯოული. მოლი⁻¹ = 8066 სმ⁻¹

1 ატ. ერთეული = 27,2116 ელექტრონ-ვოლტი = 627,7444 კკალ = 2626,4825 ჯოული

ატომური ერთეულები



თუ მივიღებთ ერთის ტოლად ელექტრონის მასას და მის მუხტს, აგრეთვე გადახაზულ პლანკის მუდმივას

$$m_e = 1; e = 1; \hbar = 1,$$

მაშინ მანძილის ატომურ ერთეულად გვევლინება

$$\frac{\hbar^2}{m_e^2} = 1 \text{ ბორი,}$$

ენერჯიის ერთეულად

$$\frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 1 \text{ ჰარტრი}$$

და სიჩქარისა და დროის ერთეულებად შესაბამისად

$$\frac{e^2}{\hbar} \text{ და } \frac{\hbar^2}{m_e e^4}$$

ელექტრონის ენერჯია CGS სისტემაში წყალბადმაგვარ ატომში გამოისახება განტოლებით

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \text{ ატ. ერთ.}$$

აქედან გამომდინარე, წყალბადის ატომის s -ელექტრონის ენერჯია

$$E_H = -\frac{1}{2} \text{ ატ. ერთ.} = -\frac{1}{2} \text{ ჰარტრი.}$$

ფიზიკური სიდიდეები, გამოსახული ხვედასხვა ერთეულებით ენერჯიის ერთეულები

1 კალ. = 4,1840 ჯოული.

1 ჯოული = 10^7 ერგი.

1 ელექტრონ-ვოლტი. მოლი⁻¹ = 23,069 კკალ. მოლი⁻¹ = 96.520 კ. ჯოული. მოლი⁻¹ = 8066 სმ⁻¹

1 ატ. ერთეული = 27,2116 ელექტრონ-ვოლტი = 627,7444 კკალ = 2626,4825 ჯოული

სივრცის ერთეულები

1 ატომური ერთეული $a_0 = 1$ ბორი $= 0,52917 \text{ \AA}$;

1 $\text{\AA} = 10^{-8}$ სმ $= 10^{-10}$ მ $= 1,8898$ ატ. ერთ.; 1 პიკომეტრი $= 10^{-12}$ მ $= 0,01 \text{ \AA}$

1 ნანომეტრი $= 10 \text{ \AA} = 10^{-7}$ სმ $= 10^{-9}$ მ.

დიაპოლური მომენტის ერთეულები

1 ატ. ერთეული $= ea_0 = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ კ. $0,52917 \cdot 10^{-8}$ სმ $= 0,8478 \cdot 10^{-27}$ კ. სმ $= 2,5418$ დებაი.

1 დებაი $= 10^{-18} \text{ CGSE}$ ერთ. $= 3,3356 \cdot 10^{-28}$ კ. სმ



ლეჟანდრის მიერთებული პოლინომები

წიგნის მეორე თავში ჩვენ აღვნიშნეთ, რომ კუთხური ფუნქციის გამოისახება ლეჟანდრის მიერთებული პოლინომის საშუალებით

$$Y(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n-1); m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

ლეჟანდრის მიერთებული პოლინომი, თავის მხრივ, შემდეგნაირადაა დამოკიდებული ლეჟანდრის პოლინომზე.

$$P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}|m|} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}},$$

აქ

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l(x^2-1)^l}{dx^l},$$

$$x = \cos \theta.$$

ქვემოთ მოცემულია ამ პოლინომების ზოგიერთი მნიშვნელობა:

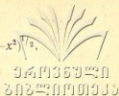
$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1),$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), \quad P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3).$$

$$P_1^1(x) = -(1-x^2)^{1/2}, \quad P_1^1(x) = -3x(1-x^2)^{1/2},$$

$$P_2^2(x) = 3 \cdot (1-x^2), \quad P_2^1(x) = -\frac{3}{2}(5x^2-1)(1-x^2)^{1/2},$$

$$P_3^3(x) = 15(1-x^2), \quad P_3^2(x) = -15(1-x^2)^{3/2}.$$



ლაგერის პოლინომები

ატომის რადიალური ტალღური ფუნქცია გამოისახება ლაგერის მიერთებული პოლინომის $L_{n-1}^{2l+1}(x)$ საშუალებით

$$R(r) = C \cdot e^{-\frac{x}{2}} \cdot x^l L_{n-1}^{2l+1}(x)$$

აქ C — ნორმირების მუდმივაა, $x = \frac{2Z}{na_0} \cdot r$. ლაგერის მიერთებული პოლინომი $L_k^p(x)$ თავის მხრივ, გამოისახება ლაგერის პოლინომის $L_k(x)$ -ის გამოყენებით:

$$L_k^p(x) = \frac{d^p L_k(x)}{dx^p}$$

$$L_k(x) = e^x \frac{d^k(x^k e^{-x})}{dx^k}$$

ქვემოთ მოგვყავს $L_k(x)$ -ის ზოგიერთი მნიშვნელობა:

$$L_0(x) = 1, \quad L_1(x) = (1-x), \quad L_2(x) = 2-4x+x^2,$$

$$L_3(x) = 6-18x+9x^2-x^3, \quad L_4(x) = 24-96x+72x^2-16x^3+x^4.$$

ურთიერთქმედების ინტეგრალები

ასეთი ტიპის ინტეგრალები შეიძლება დავუთოთ ოთხ ჩვეულებად: ერთ-ცენტრიანი (ეც), ორცენტრიანი (ოც), სამცენტრიანი (სმც) და ოთხ-ცენტრიანი (ოთხ. ც.). ასე, მაგალითად, $\int \frac{X_a^2}{r_b} dr$ წარმოადგენს ორცენტრიან ინტეგრალს, რადგანაც ინტეგრალში მდგომი ტალღური ფუნქციები ეკუთვნის a ატომს და ოპერატორი $\frac{1}{r_b}$ შეესაბამება b

ატომს, აღნიშნული ინტეგრალი გადმოგვცემს χ_n^* მუხტის ურთიერთქმედებს b ბირთვთან.

აღნიშნულის გარდა უნდა განვიხილოთ აგრეთვე ე. წ. ერთელექტრონიანი და ორელექტრონიანი ინტეგრალები:

1. ერთელექტრონიანი ინტეგრალები: $\int \chi_i(a) \chi_j(a) da$

1a. გადაფარვის ინტეგრალები: ერთცენტრიანი ინტეგრალი, როდესაც χ_i და χ_j ტალღური ფუნქციები ეკუთვნის ერთ ატომს ($\chi_i = \chi_j$); ორცენტრიანი ინტეგრალის შემთხვევაში χ_i და χ_j შეესაბამებიან ორ განსხვავებულ ატომებს.

1b. კინეტიკური ენერჯიის ინტეგრალები:

$$\int \chi_i(a) \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_a \right) \chi_j(a) da$$

ეს ინტეგრალის შემთხვევაში χ_i და χ_j შეესაბამება ერთ და იმავე ატომს; ოც ინტეგრალისათვის χ_i და χ_j მიეკუთვნება სხვადასხვა ატომებს.

1c. ინტეგრალები, რომლებიც გამოსახვენ ელექტრონების ბირთვებთან მიზიდვას

$$\int \chi_i^*(a) \frac{Ze^2}{r_a} \chi_j(a) da$$

ეს ინტეგრალისათვის χ_i და χ_j ეკუთვნის a ატომს; ოც ინტეგრალისათვის χ_i და χ_j ეკუთვნის b ატომს ან χ_i ეკუთვნის b ატომს და χ_j a ატომს; სც ინტეგრალისათვის χ_i ეკუთვნის c ატომს და χ_j b ატომს. ამ შემთხვევაში ნაგულისხმევია სამი ბირთვის a , b , c -ს არსებობა.

2. ორელექტრონიანი ინტეგრალები

კულონური და მიმოცვლითი ინტეგრალები

$$\iint \chi_i^*(a) \chi_j^*(b) \frac{1}{r_{ab}} \chi_l(a) \chi_m(b) da db$$

ამ ჩვენ ვხდებით ერთ-, ორ-, სამ- და ოთხცენტრიან ინტეგრალებს.

ახლა შევეხოთ ზოგიერთი ინტეგრალების გამოთვლას. გავცნობთ ამ საკითხს მარტივი ურთიერთქმედების და წყალბადის მოლეკულისათვის დამახასიათებელი ინტეგრალების გამოთვლის მაგალითზე.

გამოვთვალოთ ერთცენტრიანი ელექტრონის ბირთვთან მიზიდვის ინტეგრალი. ნორმირებული ტალღური ფუნქცია 1s ელექტრონისათვის წარმოვადგინოთ განტოლებით

ქართული
საბჭოთაო

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot e^{-\alpha r},$$

სადაც α არის ბირთვის ეფექტური მუხტი.
დავწეროთ ინტეგრალის გამოსახულება

$$\begin{aligned} Q(1) &= \int \Psi_{1s} \frac{1}{r} \Psi_{1s} d\tau = \frac{\alpha^3}{\pi} \cdot \int e^{-2\alpha r} \cdot r \sin \theta d\theta d\varphi dr = \\ &= \frac{\alpha^3}{\pi} \int_0^\infty e^{-2\alpha r} \cdot r dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \end{aligned}$$

გამოვთვალოთ ინტეგრალის კუთხური ნაწილები. მაშინ მივიღებთ

$$Q(1) = 4\alpha^3 \cdot \int_0^\infty e^{-2\alpha r} \cdot r dr$$

ახლა გავითვალისწინოთ, რომ

$$\int_0^\infty e^{-ax} \cdot x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

აქედან ურთიერთქმედების ინტეგრალი ტოლი იქნება

$$Q(1) = 4\alpha^3 \cdot \frac{1}{4\alpha^2} = \alpha.$$

ახლა გავართულოთ ამოცანა და განვიხილოთ დეტალების გარეშე ერთცენტრიანი და ორელექტრონიანი ურთიერთქმედების ინტეგრალის გამოთვლა.

დაეუშვათ, რომ a ბირთვთან იმყოფება ორი ელექტრონი 1 და 2, მაშინ ურთიერთქმედების ინტეგრალი გამოისახება

$$Q(1,2) = \int \Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{\alpha^6}{\pi^3} \int \int \frac{e^{-2\alpha r_1} \cdot e^{-2\alpha r_2}}{|r_1 - r_2|} \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 r_1^2 \cdot r_2^2 d\Theta_1 d\Theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 dr_1 dr_2,$$

რადგანაც ინტეგრალის კუთხური ნაწილების გაინტეგრირებით და გამრავლების შედეგად მივიღებთ $16\pi^2$ ტოლ სიდიდეს

$$Q(1,2) = 16\alpha^3 \int_0^\infty e^{-2\alpha r_2} \left[\int_{r_2}^\infty e^{-2\alpha r_1} \cdot r_1 dr_1 + \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} \cdot r_1 dr_1 \right] r_2 dr_2$$

$Q(1,2)$ -ს გამოსახულება მოცემულია წინამდებარე განტოლების სახით იმის გათვალისწინებით, რომ ინტეგრირება ჯერ ჩატარებულია პირველი ელექტრონის კოორდინატების მიხედვით და შემდეგ მეორე ელექტრონის კოორდინატების მიხედვით. ამასთან გათვალისწინებულია, რომ ელექტრულ-სფერული შრის პოტენციალი სფერული შრის გარეშე უღრის პოტენციალს, როდესაც იგი თავმოყრილია სფეროს ცენტრში. აგრეთვე გათვალისწინებულია ის, რომ სფერული შრის პოტენციალი მის ზედაპირზე და მის შიგნით ერთმანეთის ტოლია.

$Q(1,2)$ ბოლო განტოლების ინტეგრირების შემდეგ მივიღებთ, რომ ეს სიდიდე გამოისახება შემდეგი ფორმულით:

$$Q(1,2) = \frac{5}{8} \alpha$$

წყალბადის მოლეკულის კვანთურ-ქიმიური თეორიის განხილვის დროს ჩვენ უკვე შევხვდით ე. წ. კულონურ (Q) და მიმოცვლით (A) ინტეგრალებს:

$$Q = \int \Psi_a(1)\Psi_b(2) \left[-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \Psi_a(1)\Psi_b(2) d\tau,$$

$$A = \int \Psi_a(1)\Psi_b(2) \left[-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \Psi_a(2)\Psi_b(1) d\tau$$

ეს ინტეგრალები შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:

$$Q = -2I_1 + I_2 + \frac{1}{R},$$

$$A = -2SI_3 + I_4 + \frac{S^2}{R},$$



სადაც

$$S = \int \psi_a \psi_b d\tau,$$

$$I_1 = \int \psi_b \frac{1}{r_a} \psi_b d\tau,$$

$$I_2 = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau,$$

$$I_3 = \int \psi_a \frac{1}{r_a} \psi_b d\tau,$$

$$I_4 = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau.$$

ჩამოთვლილი ინტეგრალების გამოთვლისათვის მოხერხებულია ელიფსური კოორდინატთა სისტემის გამოყენება. როგორც ცნობილია, ამ სისტემის კოორდინატებია

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} (1 \leq \mu \leq \infty), \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R} (-1 \leq \nu \leq 1), \quad \varphi (0 \leq \varphi \leq 2\pi).$$

მომდევნო გვერდზე მოცემულ ნახ-ზე, ატომის ბირთვებს შორის მანძილი აღნიშნულია $2a = R$. მოცულობის ელემენტი ელიფსურ კოორდინატთა სისტემაში ტოლია

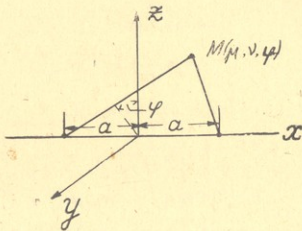
$$d\tau = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi$$

პირველ რიგში გამოვთვალოთ, გადაფარვის ინტეგრალი a და b წყალბადის ატომებისათვის. როგორც ცნობილია, ამ ატომების ნორმირებულ ტალღურ ფუნქციებს (გამოსახულს ატომური ერთეულებით) აქვს შემდეგი სახე

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}, \quad \chi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}.$$

გადაფარვის ინტეგრალი უნდა გამოვსახოთ შემდეგი ფორმულით

$$S = \int \chi_a \chi_b d\tau = \frac{1}{\pi} \int e^{-r_a + r_b} d\tau.$$



თუ შევიტანთ ელიფსურ კოორდინატებს, მაშინ გადაფარვის ინტეგრალი მიიღებს შემდეგ სახეს

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\pi} \iiint e^{-\mu R} \cdot \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi = \\ &= \frac{1}{\pi} \cdot \frac{R^3}{8} \int_0^{2\pi} d\varphi \left[\int_1^{\infty} e^{-\mu R} \cdot \mu^2 d\mu \int_{-1}^1 d\nu - \int_1^{\infty} e^{-\mu R} d\mu \int_{-1}^1 \nu^2 d\nu \right] = \\ &= \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) e^{-R}. \end{aligned}$$

აღვილად შეიძლება იმის ჩვენება, რომ გადაფარვის ინტეგრალი უპასუხებს სასაზღვრო პირობებს, ე. ი. უდრის ერთს, როდესაც $R \rightarrow 0$ და ნულის ტოლია იმ შემთხვევაში, როცა $R \rightarrow \infty$.

ახლა მოვიყვანოთ I_3 ინტეგრალის გამოთვლის სქემა:

$$\begin{aligned}
 I_3 &= \int \psi_a \frac{1}{r_a} \psi_b dt = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-(r_a+r_b)}}{r_a} dt = \\
 &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_1^\infty \int_{-1}^1 \frac{e^{-R\mu} \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - \nu^2)}{\frac{R}{2}(\mu+\nu)} d\mu d\nu = \\
 &= \frac{R^2}{4\pi} \cdot \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-R\mu} (\mu - \nu) d\mu d\nu d\varphi = \\
 &= R^2 \int_1^\infty e^{-R\mu} \mu d\mu
 \end{aligned}$$

ნაჩვენებია, რომ გადაფარვის და I_3 ტიპის ინტეგრალები შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი ინტეგრალების საშუალებით

$$A_n(1, \alpha) = \int_1^\infty x^n \cdot e^{-\alpha x} dx,$$

$$B_n(\alpha) = \int_{-1}^1 x^n e^{-\alpha x} dx.$$

ასეთი ინტეგრალების მნიშვნელობები გამოთვლილია და წარმოდგენილია ცხრილების სახით. I_2 და I_4 ინტეგრალები, რომლებიც შეიცავენ $\frac{1}{r_{12}}$ სიდიდეს, გამოითვლება გაცილებით უფრო რთული მიდგომის გამოყენებით, რაც აღწერილია სპეციალურ ლიტერატურაში. უნდა აღვნიშნოთ, რომ ასეთი ტიპის ინტეგრალების გამოთვლა გაცილებით უფრო მოხერხებულია გაუსისებური ტალღური ფუნქციების გამოყენებით.



- Гельман Г. Г., Квантовая химия, Москва. ОНТИ НКТП СССР. 1937. 546 с.
- Заградник Р., Полак Р., Основы квантовой химии. Москва. 1979. 504 с.
- Слетер Дж., Электронная структура молекул. Москва. «Мир». 1965. 580 с.
- Флайгер У., Строение и динамика молекул. т. II. Москва. «Мир». 1982. 872 с.
- Цюликэ П., Квантовая химия. Москва. «Мир». 1967. 512 с.

- Бори М., Атомная физика. «Мир». Москва, 1965, 483 с.
- Дмитриев И. С., Электрон глазами химика. Ленинград. «Химия». 1986, 224 с.
- Мелешина А. М., Курс квантовой механики для химиков. Воронеж. Изд. Воронежского университета. 1974, 379 с.
- Чувылкин Н. Д., Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. т. 35, № 6. 1990. с. 660—669.
- Шпольский Э. В., Атомная физика, т. I, Москва-Ленинград. Гос. изд. технико-теор. лит. 1950, 524 с.
- Эткин П., Кванты, «Мир». Москва, 1977, 496 с.
- Anderson Y. M. Mathematics for Quantum Chemistry. New York Amsterdam. W. A. Benjamin Inc. 1966. 154 p.

- Блохинцев Д. И., Основы квантовой механики. Гос. изд. техн.-теор. лит. М.—Л. 1949, 588 с.
- Бори М., Атомная физика. «Мир». Москва, 1965. 483 с.
- Веселов М. Г., Элементарная квантовая теория атомов и молекул. Гос. изд. тех.-теор. лит. Москва, 1955, 184 с.
- Герцберг Г., Атомные спектры и строение атомов. Госуд. изд. иностран. лит. Москва. 1984, 279 с.
- Козман У., Введение в квантовую химию. М, ИЛ. 1960, 560 с.
- Коулсон Ч., Валентность. М., «Мир». 1965. 426 с.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, Нерелятивистская теория. Москва. «Наука». 1989. 767 с.
- Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности. Москва. «Мир». 1968. 528 с.
- Цюликэ Л., Квантовая химия. Москва. «Мир». 1967. 512 с.
- Шпольский Э. В. Атомная физика, т. I, Москва-Ленинград. Гос. изд. технико-теор. лит., 1950, 524 с.



- Флайгер У., Строение и динамика молекул. том I, Москва «Мир», 1982, 407 с.
- Фларри Р., Квантовая химия. Москва, «Мир», 1985, 472 с.
- Цюликке Л., Квантовая химия. Москва, «Мир», 1975, 362 с.
- Эпштейн С., Вариационный метод в квантовой химии. М., «Мир», 1977, 362 с.

0330 IV 2 V

- Блюменфельд Л. А., Кукушкин А. К., Курс квантовой химии и строения молекул. Москва. Изд. МГУ. 1980. 186 с.
- Веселов М. Г., Элементарная квантовая теория атомов и молекул. Москва. 1962.
- Гайтлер В., Квантовая теория и гомеополлярная химическая связь. ОНТИ Харьков. 1934. 104 с.
- Гельман Г. Г., Квантовая химия. Москва. ОНТИ НКТП СССР. 1937. 546 с.
- Глессстон С., Теоретическая химия. Москва. Изд. иностранной литературы. 1950. 632 с.
- Грей Г., Электроны и химическая связь. Москва, «Мир». 1967. 234 с.
- Губанов В. А., Жуков В. П., Литвинский А. О., Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М., Наука, 1976.
- Давтян О. К., Квантовая химия. Москва. «Высшая школа». 1962, 783 с.
- Дмитриев И. С., Электрон глазами химика. Ленинград, «Химия», 1986. 224 с.
- Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Москва. «Мир», 1972. 590 с.
- Дяткина М. Е., Жуковицкий А. А., Сыркин Я. К., Успехи химии. т. 9, вып. 9. 1940, 1038—1059.
- Дяткина М. Е., Основы теории молекулярных орбиталей. «Наука», Москва. 1975. 191 с.
- Жуковицкий А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е., Успехи химии. т. 9, вып. 8. 1940. 930—947 с.
- Заградник Р., Полак Р., Основы квантовой химии. «Мир». Москва. 1979. 504 с.
- Фларри Р., Квантовая химия. Москва. «Мир». 1985. 472 с.
- Коулсон Ч., Валентность. Москва. «Мир». 1965. 426 с.
- Краснов К. С., Молекулы и химическая связь. Москва. «Высшая школа». 1984. 295 с.

- Кукушкин А. К., Задачи по квантовой химии и строению молекул. Изд. МГУ. Москва, 1987. 157 с.
- Маличенко Б. Ф., Молекулярные диаграммы органических соединений. Киев. «Наукова Думка». 1982. 127 с.
- Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. Ж., Теория строения молекул. Москва. «Высшая школа». 1979. 407 с.
- Паулинг Л., Природа химической связи. Москва, «Госхимиздат». 1947, 440 с.
- Пикок Т. Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. Москва, «Мир». 1969. 202 с.
- Роберте Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. Изд. иностр. лит., Москва, 1963. 150 с.
- Слэтер Дж., Электронная структура молекул. Москва. «Мир». 1965. 580 с.
- Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. Москва. «Мир». 1965. 435 с.
- Сыркин Я. К., Дяткина М. Е., Химическая связь и строение молекул. Москва-Ленинград. «Госхимиздат». 1946. 588 с.
- Травень В. Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. Москва. «Химия», 1989, 384 с.
- Уеланд Д. Теория резонанса. Москва. Изд. иностр. лит.-ры. 1948. 463 с.
- Фудзинага С., Теория молекулярных орбиталей., Москва, «Мир». 1983. 461 с.
- Хабердитц В., Строение материи и химическая связь. Москва. «Мир». 1974. 296 с.
- Хигаси К., Баба Х., Рембаум А., Квантовая органическая химия, «Мир». Москва. 1967. 379 с.
- Шустерович Е. М., Химическая связь. Москва. «Наука», 1973. 231 с.
- Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия. Москва. Изд. иностран. лит., 1948, 527 с.
- Cumprer C. W. N. Wave Mechanics for Chemists. London. Heinemann Educational Books LTD. 1966. 382 p.
- Del Re G. J. Chem. Soc. 1958. 4031.
- Haitler W., London F., Z. Physik. 1927. 44.455.
- Hoffman R., J. Chem. Phys. 1963. 39.1397.
- Kolos W., Wolniewicz L., I. Chem. Phys. 1968 49. 404.
- Physical Chemistry. An Advanced Treatise. Vol III. Electronic Structure of Atoms and Molecules. Ed. D. Henderson. New York London. Academic Press. 1969. 612 p., Vol. V. Ed. H. Eyring New—York London. Academic Press, 1970. 734 p.



0330 VI

34135340
313401101033

- Блюменфельд Л. А., Кукушкин А. К., Курс квантовой химии и строения молекул. Москва. Изд. Москв. ун-та. 1980. 136 с.
Боревич З. И., Определители и матрицы. Москва. «Наука». 1988. 184 с.
Джаффе Г., Орчи М., Симметрия в химии. Москва. «Мир». 1967. 233 с.
Драго Р., Физические методы в химии. Москва. «Мир». 1981. т. 1. 422 с.
Фларри Р., Группы симметрии. Теория и химические приложения. Москва. «Мир». 1983. 395 с.
Харгиттай И., Харгиттай М., Симметрия глазами химика. Москва. «Мир». 1989. 494 с.
Хохштрассер, Молекулярные аспекты симметрии. «Мир», Москва. 1968. 384 с.
Эткинс П., Физическая химия. т. II. Москва. «Мир». 1980. 584 с.

0330 VII

- Берсукер И. Б., Электронное строение и свойство координационных соединений. Ленинград. «Химия». 1988. 287 с.
Ван Аркель. Химическая связь с электростатической точки зрения. Ленинград. «Госхимиздат». 1934. 248 с.
Грей Г., Электроны и химическая связь. Москва, «Мир», 1967. 234 с.
Костромина Н. А., Куком В. К., Скорик Н. А., Химия координационных соединений. Москва. «Высшая школа». 1990. 482 с.
Шустерович Е. М., Химическая связь. Москва. «Наука». 1973. 231 с.
Шустерович Е. М., Химическая связь в координационных соединениях. «Знание» Москва. 1975. 109 с.
Хьюи Дж., Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Москва. «Химия». 1987. 696 с.
Эткинс П., Кванты. Москва, «Мир», 1977. 496 с.

0330 VIII

- Волькенштейн М. В., Голованов И. Б., Соболев В. М., Молекулярные орбитали в биологии. «Наука». Москва. 1982. 239 с.

- Жидомиров Г. М., Багатурянц А. А., Аброини И. А., Прикладная квантовая химия, Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций, Москва, «Химия», 1979, 296 с.
- Минкин В. И., Симкин Б. И., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Москва. «Химия», 1986. 248 с.
- Хьюи Дж., Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, Москва. «Химия», 1987. 696 с.

ОТЗН IX

- Коттрел, Прочность химических связей. Москва. Изд. Иностранной литературы. 1956. 282 с.
- Краснов К. С., Тимошинин В. С., Данилова Т. Г., Хондожко С. В., Молекулярные постоянные неорганических соединений. Ленинград. «Химия». 1968. 253 с.
- Лиди Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. Москва. «Химия». 1987. 319 с.
- Хьюи Дж., Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Москва. «Химия». 1987, 696 с.

ОТЗН X

- Дмитриев И. С., Семенов С. Г. Квантовая химия—ее прошлое и настоящее. Москва. «Атомиздат». 1980. 160 с.
- Кларк Т., Компьютерная химия. Москва. «Мир». 1990. 384 с.
- Чувылкин Н. Д., Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1990, т. 35. № 6. 660—669.

სამწიგნობრო სამიჯნალო

ა

- Ab initio გამოთვლები 145, 310, 312
 აგზნებული მოლეკულა 202
 ალილის რადიკალი 158
 ალტერნატიული ნახშირწყალბადები 198, 200
 არალტერნატიული ნახშირწყალბადები 198
 არამრტეული სისტემები 212
 არაორთოგონალობა 323
 არომატულობა 197
 ატომთშორისი მანძილები 191, 192, 301
 ატომი
 — აზოტის 140, 326
 — ალუმინის 65, 72, 318
 — ბორის 65, 72, 140
 — კობალტის 281
 — ლითიუმის 84, 140
 — ნახშირბადის 65-66, 68, 71, 140, 170, 194, 202, 326-327
 — ფანგბადის 83
 — ფტორის 327
 — წყალბადის 319, 343, წყალბადმაგვარი 28
 — ჰელიუმის 318-319
 ატომი მრავალელექტრონიანი 49
 ატომთშორისი მანძილები 191-192, 301
 ატომური ერთეულები 337
 ატომური ორბიტალების სიმეტრიულობა 45
 ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციების მიახლოება 307
 აქტივაციის ენერჯია 126

ბ

- ბანისური ტალღური ფუნქციები 83
 ბმის ელექტრონული დასახლება 204
 ბმის რიგი 187, 188, 191

გ

- გარდამავალი მდგომარეობა 283
 გახლეჩის ენერჯია 275
 გრაფიტი 209

დ

- დამოუკიდებელი კოეფიციენტები 182
 დე-ბროილის განტოლება 5-7
 დელოკალიზაციის ენერჯია 177, 203
 დელ-რეს მეთოდი 221
 დიუარის სტრუქტურები 132, 324
 დიონორულ-აქცეპტორული ბმა 82, 89
 დიპოლური მომენტი 193, 194, 224, 253
 დუალისტური ბუნება 5-6

ე

- ელექტრონების განაწილება 270
 ელექტრონული ორბიტალების პიბრიდიზაცია 67
 ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი 195
 ელექტრონული სიმკვრივე ატომზე 47, 187
 ელექტროსტატიკური თეორია 263

3

- ენერგია გახლენის 275
- ფელოკალიზაციის 176
- კორელაციური 58
- ფეფტური მუხტი 318

3

- ვალენტობა მიმართული 82
- ვალენტური მდგომარეობა 63, 66
- ვარიაციული მეთოდი 97, 183
- ვიგნერის თეორემა 251
- ვირიალის თეორემა 16

თ

- თავისუფალი ვალენტობის ინდექსი 188-190

ი

- იან-ტელერის ეფექტი 280
- იფიკომის პრინციპი 11, 280
- ინტეგრალი
 - გადაფარვის 207, 211, 343-344
 - კულონური 117, 173, 161-162, 186, 200, 209, 211, 256
 - მიმოცვლითი 117
 - რეზონანსული 161, 173, 186, 201-203, 209, 211, 258
 - ურთიერთქმედების 339
- ინინზაციური პოტენციალი 229

კ

- კანონიერი-ორბიტალები 220
- კვალეს სტრუქტურები 120, 324
- კვანტური რიცხვები 32, 37
- კომპიუტერული კვანტური ქიმიკა 305
- კოორდინაციული ნაერთების

23. ზ. ციციშვილი

- ელექტროსტატიკური თეორია 263
- კრისტალური ველის თეორია 267
- პოლინგეს თეორია 264

„კუნძულების“ მეთოდი 118-120

ლპიპლირთესკა

- ლაგერის პოლინომები 339
- ლანდრის პოლინომები 31, 332
- ლოკალიზებული მოლეკულა ორბიტალები 220
- ლოკალიზებული წყვილების მეთოდი 102, 113

მ

- მატრიცები 118
- მიმართული ვალენტობა 82
- მილეკულები
 - აზოტის 141, 201-202
 - კროლინის 201
 - აპიკის 249, 260
 - ანტრაქენის 211
 - აცეტილენის 209
 - ბენზილის რადიკალი 180, 199
- ბენზოლის 131, 175, 180, 189-192, 197, 199, 200, 203, 209, 211, 233, 242, 327-328
- ბუტადიენის 124, 161, 162, 164, 166, 170, 171, 189-190, 201, 207, 209, 211, 258
- 1,2 დიბრომ-1,2 დიქლორეთანის 238
- ეთანის 192, 211
- ეთილენის 156, 176-177, 191-192, 209-211, 227, 242, 327
- ლითიუმის ჰიდრიდის 84
- მეთანის 85, 242
- მეთილენციკლოპროპენის 193-194, 324
- ნაფტალინის 181, 183, 195, 196, 211, 217
- ნახშირბადის მონოქსიდის 131, 141
- პირიდინის 200, 233, 325
- პოლიენების 171-172, 197

კროპანის 307
 ვანობადის 141, 200
 სამქლორთან ბორის 237
 ქლორბრომთანის 238
 ტრანსდიქლორეთილენის 242
 ტრამეთილმეთანის 159, 161
 ფენანტრენის 211
 ფოსფენის 327
 ფორქლორბრომმეთანი 327
 ციკლობუტადენის 232, 233, 324
 ციკლოპროპენილის 197, 198
 ციკლოპენტადენილის 198
 ციკლოქსენის 176
 წყალბადის 102, 155, 185, 203-204, 340
 წყლის 86, 235, 254-255
 მოლეკულათშორისი ორბიტალები 218
 278, 289, 307

მოლეკულური დიაგრამების პარამეტრები
 187, 191, 216

მოლეკულის ელექტრონული სიმკვრივე
 205

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი 134
 146, 175, 205, 218, 221, 278

მოლეკულური ორბიტალების ურთიერთ-
 ქმედება 289

მუხტები ატომებზე 299

მრავალელექტრონიანი ატომი 113

მულტიპლეტობა 202

6

ნახევრადემპირიული და არადემპირიული მე-
 თოდები 309-310

MINDO 307

MINDO/3 307, 309, 310

INDO 309

MNDO 309, 310

ნაწილაკი პოტენციურ ორბიტაში 25

ნაჯერი მოლეკულების ურთიერთქმედება
 122

ნორმირების პირობა 13, 166, 170

ნორმირების მულტიპლა 323

354



ოპერატორები 17, 18, 19, 22, 49

ორბიტალები ბმვა 149-205
 ანტიბმის 149-205

3

პარამეტრები 292

პარიზერის, პარისა და პოპლის მეთოდი
 228

პაულის პრინციპი 52, 105, 122

პოლარიზებადობა 214

პოლარობა 295

პოლინგვის თეორია 264

რ

რეაქციის კოორდინატი 285

რეაქციისუნარიანობა 216

რეზონანსის თეორია 130

რუტანის ვანტოლებები 142-143, 146

ს

სიმეტრიის 253

— არეკლის სიბრტყე 237

— ბრუნვითი ღერძი 235, 327-328

— ნიშნები 177

— ცენტრი 237

— ჯგუფები 240-241

სლეტერის დეტერმინანტი 203-204

სლეტერის ატომური ტალღური ფუნქცია
 317

სპექტროქიმიური რივი 273

სპინ-ორბიტალური ტალღური ფუნქცია
 53, 203

სპინური სიმკვრივე 195

სტერეოქიმიია 77

სტრეიტენზერის პარამეტრები 202

სუპერპოზიციური დიაგრამა 119

ტ

ტალღური ვანტოლება 7-10, 23

ტალღური ფუნქცია 8-12, 33, 36, 44,

- 50, 54, 59, 83, 169
 ტალღური ფუნქციების ნორმირება 14, 33
 343
 — ორთოგონალობა 13, 321
 — ორთონორმირება 14
 — ორთოგონალიზაცია 14
 — სპინური 53-54, 113
 ტრანსფორმაცია 220

უ

- უმაღლესი დაკავებული ორბიტალი 170
 უმაღლესი დაუკავებული ორბიტალი 171

ფ

- ფოკის მეთოდი 57
 ფიზიკური სიდიდის საშუალო
 მნიშვნელობა 48

ქ

- ქიმიური ბმა
 — კოორდინაციულ ნართებში 276-277
 — ნაჯერობა 121
 — პოლარობა 295
 — რივა 188, 192
 — სიმპტიკე 292
 — ჯერადობა 129

შ

- შეშფოთების თეორია 90
 შრედიანგერის განტოლება 10
 შეუღლებულ მემბრანის



საქართველოს
 მეცნიერებათა
 აკადემია

წ

- წვეილთა თეორემა 200

პ

- პაიზენბერგის განუსაზღვრელობის პრინციპი 10
 პაიტლერ-ლონდონის წყალბადის მოლეკულის თეორია 102
 პამილტონის ოპერატორი 49
 პარტრის მეთოდი 51, 57
 პარტრი-ფოკის მეთოდი 57, 59
 პელმან-ფეინმანის თეორემა 16-17
 პეტეროატომიანი მოლეკულები 200
 პიბრიდული ატომური ორბიტალები 77
 პიბრიდისაციის ტიპები 67-68, 73, 78, 82
 პიბრიდისაციის ფორმები კოორდინაციულ ნართებში 262
 პიუკელის მეთოდი 149, 151, 185, 197, 200, 203, 212, 225, 324
 პუნდის წესი 161



წინასიტყვაობა

თავი I. საერთო საკითხები

	3
1.1. კვანტური ქიმიის ძირითადი ამოცანა	5
1.2. მიკრონაწილაკების დუალისტური ბუნება	5
1.3. ტალღური განტოლება	7
1.4. სისტემის დახასიათება და ტალღური ფუნქცია	9
1.5.1. ტალღური ფუნქციების თვისებები	12
1.5.2. ვირიალის და ქელმანკუფინმანის თეორემები	16
1.6. ოპერატორები და ტალღური განტოლება ოპერატიულ ფორმაში	17
1.6.1. ოპერატორების ზოგადი თვისებები	20
1.6.2. კვანტურ მექანიკაში გამოყენებული ოპერატორები	21
1.6.3. ფიზიკური სიდიდე და კვანტურ-მექანიკური ოპერატორი	22
1.6.4. ტალღური განტოლება ოპერატორულ ფორმაში	23
1.7. ტალღური განტოლების გამოყენება უმარტივესი სისტემების დახასიათებისათვის	24
1.7.1. თავისუფალი ნაწილაკის მოძრაობა	24
1.7.2. ნაწილაკი პოტენციურ ორბიტაში	25

ამოცანები

თავი II. ატომი კვანტური მექანიკით

2.1.1. წყალბადმაგვარი ატომი	28
2.1.2. რადიალური ტალღური ფუნქციები და ელექტრონული ღრუბლის დახასიათება	36
2.1.3.1. ელექტრონული ორბიტალების დამოკიდებულება კუთხვებისაგან	39
2.1.3.2. l-ტალღური ფუნქციები	44
2.1.3.3. ატომური ორბიტალების სიმეტრიულობა	45
2.1.4. ელექტრონული სიმკვრივე მრავალელექტრონიან ატომში	47
2.1.5. ფიზიკური სიდიდის საშუალო მნიშვნელობა	48
2.2. მრავალელექტრონიანი ატომი	49
2.2.1. ელექტრონული სისტემის ენერჯიის ოპერატორი — ჰამილტონიანი	49
2.2.2. ტალღური ფუნქცია	50
2.2.3. სისტემის ენერჯია	50
2.2.4. დ. პარტრის მეთოდი	51
2.2.5. ვ. პაულის აკრძალვის პრინციპი	52
2.2.6. სპინური ტალღური ფუნქციები	53
2.2.7. მრავალელექტრონიანი სისტემის ტალღური ფუნქციები	54
2.2.8. ვ. ფოკის მიერ დ. პარტრის მეთოდის განვითარება	57
2.2.9. კორელაციური ენერჯია	58
2.2.10. ატომური ტალღური ფუნქციები	59



2.3. ატომების ვალენტური მდგომარეობა	
2.3.1. ცალკეული ატომების ვალენტური მდგომარეობა	
2.3.2. ვალენტურ მდგომარეობაში გადასვლის ენერგეტიკა	
2.4. ატომების ელექტრონული ორბიტალების კიბრიდიზაცია	
2.4.1. ნახშირბადის ატომის sp^3 , sp^2 და sp კიბრიდიზაციის ტიპები	
2.4.2. კიბრიდიზაციის სხვადასხვა ტიპები	75
2.4.3. არაკვივალენტური კიბრიდული ორბიტალები	77
2.4.4. კიბრიდიზაცია და სტერეოქიმია	78
2.4.5. ელექტრონარყოფითობა და კიბრიდიზაცია	78
2.4.5.1. ელექტრონარყოფითობა	82
2.4.5.2. კიბრიდიზაცია	78
2.4.6. ბაზისური ტალღური ფუნქციები	
2.5. მიმართული ვალენტობა. σ -, π - და δ - კიბორი ბმები. ღონორ-აქცე-ატორული ბმა	82
ამოცანები	88
თავი III. ტალღური განტოლების ამონახსნის მათემატიკური მეთოდები	90
3.1. შეშფოთების თეორია	91
3.1.1. არავადავარებული ნულოვანი მიახლოების შემთხვევა	91
3.1.2. ნულოვანი მიახლოება ვადავარებულია	92
3.2. ვარიაციული მეთოდი	97
ამოცანა	101
თავი IV. ლოკალიზებული წყვილების თეორია	102
4.1. წყაბადის მოლეკულა	
4.2. ლოკალიზებული წყვილების მეთოდი მრავალელექტრონიანი მოლეკულური სისტემისათვის	113
4.3. მატრიცული ელემენტების გამოთვლის ლ. პოლინგის „კუნძულების“ მეთოდი	118
4.4. კიბორი ბმის ნაჯერობა	121
4.5. ნაჯერი მოლეკულების ურთიერთქმედება	122
4.6. ბუტადიენის მოლეკულა	124
4.7. აქტივაციის ენერგია	126
4.8. კიბორი ბმის ჯერადობა	125
4.9. რეზონანსის თეორია	130
ამოცანები	130
თავი V. მოლეკულური ორბიტალური მეთოდი	
5.1.1. რუტანის განტოლებები	142
5.1.2. რუტანის მეთოდის გამოყენება წყაბადის მოლეკულისათვის	143
5.2. $Ab\ initio$ გამოთვლები	145
5.3. ორბიტალების მინიმალური და მაქსიმალური ბაზისი	146
5.4. მოლეკულური ორბიტალების თეორიის მიახლოებითი მეთოდები	146
5.4.1. ნულოვანი დიფერენციალური ვადაფარვის მიახლოება	146
5.4.2. დიფერენციალური ვადაფარვის სრული უარყოფის მიახლოება	148



5.4.3.	მოლეკულური ორბიტალების ე. პიუკელის მეთოდი .	
5.4.3.1.	ე. პიუკელის მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის გამოყენება წყალბადმოლეკულის იონი, წყალბადის მოლეკულა, π -ბმის ვითილურში, სამცენტრიანი ამოცანა. ალილი (C_3H_5). ტრამეტილიმენტი, ტრამეტილიმენტი და ინი, ატომური-ტალღური ფუნქციების შესაბამისი კონტრასტული მეთოდები. ბენზოლის მოლეკულური ორბიტალებში, პოლიენების მოლეკულები. ბენზოლის მოლეკულა. ბენზოლის მოლეკულის π -ელექტრონების დელოკალიზაციის ენერჯია. მოლეკულის სიმეტრიის ნიშნების გამოყენება გამოთვლების გამარტივებისათვის. ბენზოლის რადიკალი. ნაფტალინის მოლეკულა. წყალბადის მოლეკულის ურთიერთქმედება პროტონთან. მოლეკულური დიაგრამების პარამეტრები. ბმის რიგი და წონისწორული ატომთშორისი მანძალი. დიპოლური მომენტის გამოთვლა. სპინური სიმკერძის გამოთვლა შეუღლებულობის მოლეკულებში. არომატულობა. ალტერნანტიული ნახშირწყალბადები. პეტეროატომიანი მოლეკულები. ავზნებული მოლეკულების ტალღური ფუნქციები. ბმის ელექტრონული დასახლება	149
5.4.4.	მოლეკულური ორბიტალების მარტივი თეორიის ძირითადი ნაკლი შენიშვნა დელოკალიზაციის ენერჯიის გამოთვლისათვის	205
5.4.5.	კულონური და რეზონანსული ინტეგრალების ზოგიერთი რიცხობრივი მნიშვნელობები	209
5.4.6.	არაბრტყევი სისტემები	212
5.4.7.	„პოლარიზებადობანი“	214
5.4.8.	მოლეკულური დიაგრამები და რეაქციისუნარიანობა	216
5.4.9.	მოლეკულების ერთელექტრონიანი და კოლექტური თვისებები	218
5.4.10.	მოლეკულური ორბიტალების სახეები	218
5.4.11.	ორბიტალების ტრანსფერაბელობა	220
5.4.12.	მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი ნ-ელექტრონული სისტემებისათვის. დელ-რეს მეთოდი. პიუკელის გაფართოებული მეთოდი	225
5.4.13.	პარიზერის, პარისა და პოლის (პპ) მეთოდი	228

თავი VI. მოლეკულის სიბერია და ავსთა თეორიის ელ-პინტატი

6.1.	სიმეტრიის ოპერაციები	234
6.2.	სიმეტრიის ოპერაციების მოქმედება კამიტონიანზე და ტალღურ ფუნქციებზე	239
6.3.	სიმეტრიის ჯგუფები	240
6.4.	სიმეტრიის ჯგუფის ოპერაციების გამრავლების ცხრილი	241
6.5.	სიმეტრიის ოპერაციების მატრიული წარმოდგენები	243
6.6.	მატრიული წარმოდგენებიდან დაუყვანად წარმოდგენებზე გადასვლა. მატრიცების ხასიათები	246
6.7.	ვიენერის ორთოგონალობის თეორემა	251
6.8.	ჯგუფთა თეორიის გამოყენება	252
6.8.1.	წარმოდგენების ხასიათები	252

6.8.2. სიმეტრია და დიპოლური მომენტი

6.8.3. სიმეტრია და მოლეკულების დახასიათება

6.8.4. მოლეკულის სიმეტრიის გამოყენება დეტერმინანტის ხარისხის შემცირებისათვის

ამოცანები



ქართული
ქიმიკოსთა
საზოგადოება

თ ა ვ ი VII. ქიმიური ზეა კოორდინაციულ ნაერთებში

7.1. ელექტროსტატიკური თეორია	263
7.2. პოლინგის თეორია	264
7.3. კრისტალური ველის თეორია	267
7.3.1. ელექტრონების განაწილება გახლეჩილ ენერგეტიკულ დონეებზე	270
7.3.2. შივნიტური თვისებები	272
7.3.3. სპექტროქიმიური რიგი	273
7.3.4. გახლეჩის ენერჯის თეორიული გამოთვლა	275
7.4. σ- და π- ქიმიური ბმები კოორდინაციულ ნაერთებში	276
7.5. მოლეკულური ორბიტალების თეორიის მიდგომა	278
7.6. იან-ტელერის ეფექტი	280

თ ა ვ ი VIII. მოლაკლანის რეაქციისუნარიანობა

8.1. გარდამავალი მდგომარეობა	283
8.2. რეაქციის კოორდინატი	285
8.3. მოლეკულური სისტემის სიმეტრია	285
8.4. მოლეკულური ორბიტალების ურთიერთქმედება	286
8.5. პოტენციური ენერჯის ზედაპირის გამოთვლის მეთოდები	289
8.6. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება და მოლეკულათშორისი ორბიტალები	289

თ ა ვ ი IX. ქიმიური ბმის პარამეტრები

9.1. ქიმიური ბმის სიმტკიცე	292
9.2. ქიმიური ბმის პოლარობა	295
9.2.1. მოლეკულაში შემავალი ატომების მუხტების განსაზღვრა	299
9.3. ატომთშორისი მანძილები	301

თ ა ვ ი X. კოორდინაციული კვანძური ქიმიური

10.1. კომპლექტური კვანძური ქიმიური, როგორც მოლეკულების კვანძის ეფექტური მეთოდი	305
10.2. მოლეკულური ორბიტალების თეორია, როგორც კომპლექტური კვანძური ქიმიის საფუძველი	307
10.3. პროგრამის ამუშავების ძირითადი საფეხურები	309
10.4. პროგრამები, რომლებიც გამოყენებულია ნახევრად ემპირულ და არაემპირულ გამოთვლებში	309
ამოცანების პასუხები	312
დამატება	336
ლიტერატურა	346
საგნობრივი საძიებელი	352



ციციშვილი გეორგი ვლადიმეროვიჩი

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

(на грузинском языке)

Издательство Тбилисского университета
Тбилиси 1996

გამომცემლობის რედაქტორები:

დ. პანჯალაძე

ბ. პილია

ტექნიკური შ. პულაშვილი

კორექტორი ქ. პანჯალაძე

ხელმოწერილია დასაბუჯდად 18.09.96. საბუჯდი ქალაქი 60x84¹/₁₆. პირ. ნაბუჯდი
თაბახი 22,5 სააღრ.-სავაშომც. თაბახი 16,09. შვეეთი № 399. ტირაჟი 500.

შანი სახელმწიფო

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა,
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის ქ. 14.

თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა,
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის ქ. 1.

F41736



ქართული
ნაციონალური
ბიბლიოთეკა