

**TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRIGI
MAGTYMGULY ADYŇDAKY TÜRKMEN DÖWLET
UNIWERSITETI**

A. TAGANLYÝEW, D. GADAMOW

**MOLEKULALARYŇ GURLUŞY WE
KWANT HIMIÝASYNYŇ ESASLARY**

**Ýokary okuw mekdepleriniň talyplary üçin
okuw gollanmasy**

**Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi**

AŞGABAT – 2010

A. Taganlyýew, D. Gadamow

Molekulalaryň gurluşy we kwant
himiýasynyň esaslary. Okuw kitaby. -A.: 151 sah.

Bölüm I. Maddanyň gurluşy

Makro jisim we mikrobölejikler barada düşünje. Himiki täsirleşme bir bölejigiň düzümine girýän ýadro we elektronlaryň täsirleşmesinden gowşak bolýar. Bu hem “himiki jisim” diýen düşünjäni girzirmegiň esasy sebäbi bolup durýar.

“ Himiki bölejik ” diýen düşünjäni esasanam giňelen gazlar, buglar, gysylan gazlar we suwyklyklar üçin, molekulýar kristallar we aýnaşekilli maddalar üçin has ulanarlyklydyr.

Ähli himiki hadysalar ýadrolardan we elektronlardan durýan ulgamlarda bolup geçýärler.

Himiki bölekleriň we makrojisimleriň esasy tapawutlary

1. Egerde himiki bölejik diýip az sanly ýadrolaryň elektronlaryň saklaýan bütewi ulgamyna aýdylyan bolsa, onda material makrojisim diýip iň azyndan onlarça mün (ownuk kristall madda), köplenç bolsa köp sanly - 10^{19} - 10^{23} hem ýokary sanly ýadrolary saklaýan ulgama aýdylyar.

2. Makrojisimler himiki bölejiklere garanynda gurluşy has çylşyrymly we üýtgeşik bolýar.

1. Makrojisimleriň görnüşleri

1. Giňelen gazlardan we buglardan durýan makrojisimler iň ýönekeý gurluşa eýe. Olara himiki bölejikleriň jemi hökmünde garamak bolýar.

2. Makrojisimleriň indiki toparyna suwyklyklar, gysylan gazlar, kondensirlenme nokadyna golaý buglar degişli. Bu makrojisimlere hem takmynan himiki bölejikleriň jemi hökmünde garap bolýar. Emma bu ýerde biz bir zady göz önüne almaly. Bölejikleriň arasyndaky täsirleşme diňe çakyşdyrlanda bolman eýsem hem ortaça aralykda hem bolup geçýär.

3. Molekulýar kristallar diýip atlandyrylýan makrojisimleri hem aýratyn topara bölüp bolýar. Suwyklyklardan esasy tapawutlygy – kristal gözenekde himiki bölejikler tertipli ýerleşýärler (gaplanan).

4. Suwuk makrojisimleriň we kristallaryň arasynda makrojisimleriň ýenede bir topary bar oňa gaty aýnalar diýilýär. Suwyklyklardan tapawudy – gaty jisimler, kristallardan – tertipli ýeleşmeýärler.

5. Makrojisimleriň soňky toparyna kristal makrojisimler degişli. Bularyň strukturasynda aýratyn köp ýadroly himiki bölejikler (molekulalary, molekulýar ionlary, erkin radikallary) bölüp bolmayar. Bu Kristal jisimler dogry gözenek gurluşly gözenekleriň düwünlerinde ýadrolar ýerleşýäler. Bu jisimleri öz gezeginde metal görnüşli ýarymgeçirijiler dielektrik we ion kristallary görnüşli kristallara bölýärler.

Himiýa üçin ýadrolar we elektronlar belli bir sözüň manysynda “elementar” bölejiklerdir.

Emma belli bir fiziki şertlerde (temperatura, basyş, meýdança) makrojisimleriň gurluşyny görkezmek üçin himiki bölejikler diýen düşünjani girizýärler : molekulalar, molekulýar ionlar, atomlar, atom iony.

Ýokory bolmadyk temperaturalarda (birnäçe onlarça mün gradusdan ýokary bolmadyk) we ýokary bolmadyk basyşlarda (10^6 bar-dan ýokory bolmadyk) makrojisimleriň gurluşyny şeýle görkezip bolýar. Makrojisimde ýadrolaryň we eltronlaryň aýratyn gaty uly bolmadyk toplumlaryny bölüp boyar. Şeýle toplumlarda elektronlar we ýadrolar güýçli aragatnaşykda bolýarlar.

Himiki elementleriň atomlary ýadroda we onuň daşaynda hereket edýan elektronlardan durýarlar. Elektronlaryň häsiýetleri öwrenildi – elektronyň zarýadynyň onuň agramyna bolan gatnaşygynyň ululygy ölçenildi (1997 ý. Iňlis alym Dž. Tompson tarapyndan). $e/m_e = 5.273 \cdot 10^{17}$ el.-st. birligi.

Elektronyň agramy $m_e = 9.1095 \cdot 10^{-28}$. Wodorod atomynyň agramy bilen deňläp alarys :

$$m_e/m_H = (0.9108 \cdot 10^{-27}) (1.674 \cdot 10^{-24}) = 1/1837$$

Iň ýenil atomyň agramyndan hem kiçi . Diýmek, atomyň agramy ýadroda ýeýleşýär. Ýadro örän kiçi , eger atomyň ölçegi 10^{-8} sm bolsa , onda atom ýadrolaryň radius $10^{-13} - 10^{-12}$ sm aralykda ýerleşýär. Ýadrolar we elektronlar zarýadlanan bölejikler bolup özlerniň daşynda elektrik meýdanlaryny döredýärler. Atomyň

düzümünde ýadronyň bardygyny 1909 – 1911 –nji ýylda iňlis fizigi Rezerford açdy.

Amaly himiýa esasan makrojisimler bilen iş salyşýar. Makrojisimleriň ýönekeý mysallary herimize belli : gandyň kristaly, ya-da suwuň (aýdalyň kilogrammy), ýa-da ,mysal üçin bir gazyň belli bir göwrümi (1 m^3).

Himiýada duş gelýän hemme makrojisimler ýadrolardan we elektronlardan durýan ulgamlary ýüze çykarýarlar. Ähli elektronlar deňdir, ýagny olaryň deň fiziki häsiýetlenmeleri bar (agramy, elektrik zarýady, spini). Elektronyň agramy $9.109 \cdot 10^{-28}$ elektrik zarýady $4.803 \cdot 10^{-10}$ elektrostatiki birlikler.

Ýadrolar diýip elektrik zarýady, agramy we spini bilen tapawutlanyp bilýän emele gelmelere aýdylýar. Dürli görnüşli ýadrolaryň zarýadyň atom birliklerinde $+10 - +10^7$ çenli bolup bilýär. Ýadronyň agramynyň birlihi hökmünde takmynan $1.66 \cdot 10^{-24}$ grama deň bolan agramy alýarlar. Şu wagta çenli belli bolan ýadrolaryň agramy (m) şol birliklerde 1.008 deň takmynan 260 birliklere barýar. Belli bir ýadronyň agramynyň ölçegine golaý sanyna bütewi sanyna şol ýadronyň agram sany diýilýär. Deň zarýadly ýadrolara belli bir himiki elementiň ýadrolary diýilýär. Zarýady boýunça deň emma agramy boýunça tapawutlanýan belli bir himiki elementiň izotoplaryň ýadrolary diýilýär.

Makrojisimler örän uly ýadrolardan we elektronlardan durýarlar. Himiýada duş gelýän makrojisimler elektronbitarapdyrlar. 2 – bölejikleriň örän ýuka metal gatlaklara geçişini derňänlerinde, alymlar käbir α bölejikleriň (biri 10.000 deň) folgadan geçmän yzyna gaýdýandygyny tötänden açdylar. Bu ýagdaýy olar diňe α bölejikleriň massiw (uly) položitel zarýadlanan bölejik (atomyň ýadrosy) bilen çaknyşandygy bilen düşündirip bildiler. Atomlaryň ýadrolarynda iki görnüşli elementar bölejikler bar – protonlar we neýtronlar (1932 ý . rus alymlar D.D Iwanenko we E.N. Gapon , nemes alymy Geýzenberg).

Wodorodyň ýeňil izotopynyň atomyň ýadrosy – proton položitel zarýadlanan , we absolyut ululygy elektronyň zarýadyna deň Neýtron – zarýad saklamaýan bölejik. Protonyň we neýtronyň

agramlary deňrāk we atomyň agramynyň birligine golaý. Proton elektrondan 12 esse ,neýtron bolsa 1838.65 esse uly. Ýadronyň zarýady düzümindäki protonlaryň sany bilen kesgitlenýär. Protonlaryň sanynyň (Z) we neýtronlaryň sanynyň (N) jemi boýunça massa sany (A) kesgitlenýär : $A = Z + N$

Izotoplar – elementleriň dürli görnüşleri. Bularyň atomlarynyň ýadrolarynyň zarýady meňzeş , emma atomyň agramy dürli. Bellibir elementiň izotoplary biri-birinden atomlaryň ýadrolaryndaky neýtronlaryň sany bilen tapawutlanýarlar.

Makrojisimleri biz eýäm kesgitledik, hem-de birnäçe toparlara böldik. Olaryň häsiýetlerini kesgitlemek üçin biz esasanam gazhalyndaky we bughalyndaky maddalaryň häsiýetlerinde durup geçeris. Şol kesgitlemeleriň netijeleri makrojisimleriň beýleki toparlaryna hem deňişli.

Buglar we giňelen gazlar görnüşindäki makrojisimlere aýratyn himiki bölekleriň toplanmasy ýaly seredip bolar.

Daşky gurşawyň şertlerine baglylykda (esasanam temperatura we basyşa) her bir madda agregat ýagdaýlarynyň bir görnüşinde bolup bilýär: gaty, suwuk, gaz ýada plazma.

Gaz halyndaky ýagdaý näme bilen häsiýetlendirilýär:

- 1.) molekulaara täsirleşmeleriň gowşak güýçleri bilen
- 2.) gaz şol sebäpli berilen göwrümini tutýar

Maddanyň suwuk ýagdaýy:

- 1.) uly (güýçli) molekulaara güýçler bilen
- 2.) şonuň üçin molekulalar biribirine bagly bolman hereketlenmek ukyplylygyny ýitirýärler we biri-birinden has daşa gitmeýärler.
- 3.) jisim özüniň görnüşini ýeňil üýtgetýär, emma göwrümini örän az üýtgetýär.

Maddanyň gaty ýagdaýy esasanam näme bilen häsiýetlendirilýär:

- 1.) molekulalaryň, atomlaryň we ionlaryň belli bir tertipde ýerleşşi bilen.
- 2.) bu bolsa kristal gözenegi emele getirýär.

Käbir maddalar üçin agregat ýagdaýlarda bolup bilmeýärler. Mysal üçin kalsiý karbonaty suwuk we gaz halynda bolup bilmeýär,

sebäbi ol gyzdyrylanda kalsiý desidine we uglerodyň oksidine (IV) dargaýar.

Käbir şertlerde madda iki ýa-da üç ýagdaýlarda bolup bilýär. Mysal üçin suw 0.0098°C we 4.579 mm rt. st. durnukly deňagramlykda üç ýagdaýlarda bolup bilýär- buz (gaty), suwuk suw we suwuň bugunda.

Maddanyň plazma ýagdaýy näme bilen häsiýetlendirilýär:

- 1.) elktrogeçirijiligi saklaýan gaz
- 2.) şol elektrogeçirijilik bilen baglanşykly beýleki häsiýetler bilen

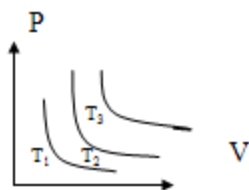
Gaz gaty (güýçli) giňelende molekulalaryň arasy uly bolýar, molekulaara güýçler örän pes we olar gözöňine alhanok. Molekulalaryň göwrümi gazyň tutýan bütün göwrüminden örän kiçi bölegini tutýar. Gazyň şeýle çäkli giňelen ýagdaýyna ideal ýagdaý diýilýär. Ideal gazlaryň kanunlaryna boýun egýär.

Ideal gazlaryň nähili fiziki häsiýetleri bar?

- 1.)ideal gazyň belli bir agramynyň fiziki ýagdaýy temperatura (T), basyşa (P) we göwrüme (V) baglydyr. Bu ölçegleriň arasynda baglanşyk bardyr. Bu baglanşyk ýagdaýyň deňlenmesi diýilýär. Ol hem gazlaryň üç kanunlaryndan çykýar:Boýl-Mariott, Geý-Lýussak we Awogadro.

$P_1V_1 = P_2V_2 = K$ – gazyň belli bir mukdarynyň göwrümi belli bir temperaturada basyşa ters proporsionaldyr.

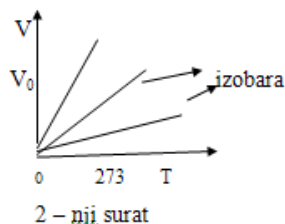
Bu baglanşyk gyşyk çyzyk bilen görkezilýär ideal gazyň izotermalar.



2.) ikinji kanun 1802 ý. açyldy - bir basyşda ideal gazyň göwrüminiň we temperaturanyň arasynda Geý-Lýussak we Şarl kanunyna laýyk baglanşygy kesgitlediler.

$$P=KT;$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = K$$



3.) üçünji gaz kanuny Awogadranyň kanuny 1811 ýylda açyldy: adaty basyşda we adaty temperaturada dürli gazlaryň birmeňzeş göwrümi molekulalaryň deň sanyny saklaýarlar.

0° C we 760 mm. rt. st. (normal basyşda) gazyň 1 moly 22.4 l göwrümini tutýar. Gazyň 1 molyndaky molekulalaryň sanyna Awogadranyň hemişeligi diýilýär: $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$

Ideal gazyň ýagdaýynyň deňlemesi diýilýär:

$$pV = nRT$$

R- uniwersal gaz
hemişeligi,
gazyň tebigatyna
we mukdaryna
bagly däl.

Basyşy ýokarlandyrsak we temperaturany peseldsek ähli gazlary suwuklyga öwürüp bolmaýar. D.I. Mendeleýew (1860) we T. Endrýus (1869) gaýnamagyň absolýut temperaturasy we kritiki temperatura diýen düşünje girdirdiler. Basyşa we göwrüme kritiki göwrüm diýilýär.

Gazlar gyzdyrylanda elektrogeçirijiligi we öwsgünligi ýüze çykar ýaşlar (molekulalar ionlaşýarlar, atomlar öýandyrylan ýagdaýa

geçýärler). Şular ýaly gazlaryň täze agregat ýagdaýyna **plazma** diýilýär. Plazma metallardan we elektrolitlerden has ýeňil.

Suwuk ýagdaýyň umumy häsiýetnamasy:

- 1.) ýokary dykzylyk, adaty göwrüm, bölejikleriň arasyndaky güýçler uly.
- 2.) suwklygynyň gysylmagy pes-bu hem uly içki basyş bilen bagly.

2. Molekulalaryň gurluşy we himiki baglanşyk

Elementleriň atomlary himiki hadysalar gatnaşýan bölejikleriň üç görnüşini emele getirip bilýärler : molekulalary , ionlary we erkin radikallary.

Molekula diýip belli bir maddanyň himiki häsiýetlerini saklaýan we erkin ýaşamaga ukyply bolan kiçi bitarap bölejige aýdylýar. Bir atomly , iki üç we ş.m. umumy köp atomly molekulalar duş gelýär. Adaty ýagdaýlarda bir atomly molekulalardan inert gazlar durýarlar ; ýokory molekulýar birleşmeleriň molekulalary bolsa , tersine , köp sanly münlerçe atomlardan durýarlar.

Ion – atom ýa-da himiki birleşen atomlaryň toparyny görkezýän zarýadlanan böleji. Şol ionyň düzüminde elektronyň sany artykmaç boanda anionlar diýip atlandyrylarlar ; egerde elektronlaryň sany kem bolanda onda olara kationlar diýýärler. Maddada položitel we otrisatel ionlar boýarlar. Ionlaryň arasyndaky elektrostatiki güýçleriň uly bolmagy sebäpli maddada bir zarýadly ionyň artykmaçdygyny döretmek mümkin däl.

Erkin radikal - doýmadyk walentlikleri saklaýan bölejige aýdylýar. Şeýle bölejiklere CH_3 we NH_2 mysal getirip bolar. Adaty şertlerde erkin radikallar köp wagtlap ýaşap bimeýärler. Bu bölejileriň ähmiýeti himiki hadysalarda örän ulydyr. Köpsanly täsirleşmeleriň geçişi erkin radikallarsyz mümkin däl. Örän ýokory temperaturada (mysal, Günüň atmosferasynda) iki atomly bölejiklerden diňe erkin radikallar (CH , OH , CN) ýaly hem köp sanly erkin radikallar bar. Has çylşyrymly gurluşly erkin radikallar hem belli, olar durnukly boýarlar, adaty şertlerde ýaşap

bilýärler. Mysal üçin, trifenilmetan, şonyň açylyşyndan erkin radikallaryň öwrenilişi başlanyldy.

3. Himiki baglansyk we walentlilik boýunça düşüňjeleriň ösüş taryhy

Himiki baglansygyň nazaryýetini döretmek boýunça ilkinji synansyk XIX asyryň başlarynda Berman (Şwesiýa) we Bertolla (Fransiýa) işläp düzdüler. Bu alymlar bölekleriň täsirleşmä ymtylmagynda olaryň arasynda bütindünýä dartylma güýjiniň täsiri bilen baglydygy baradaky pikiri öňe sürdüler.

Ýöne himiki baglaşmagyň atomlarynyň massasyna proporsional däldegi tapyldy ; meselem , simap atomy wodorod atomyndan 200 esse agyr , ýöne suw simap oksidinden berk .

Dartyşma güýji doýgun däl, emma himiki güýç doýgunlygy bilen häsiýetlendirilýär, meselem wodorod özüne üç sany atomy birleşdirip bilmeýär. Bu nazaryýeti şwet alymy Berselius (1810 ý) tarapyndan hödürlenen elektrohimiki nazaryýet çalyşdy. Bu nazaryýete laýyklykda her elementiň atomynyň iki- položitel we otrisatel polýusy bolýar. XIX asyryň 40-njy ýyllarynad fransuz alymlary Dýuma we Jerar görnüş nazaryýetini öňe sürdüler.

Bu nazaryýete laýyklykda etil spirti C_2H_5OH we dietilefiri $C_2H_5OC_2H_5$ H_2O görnüşe degişli diýip hasaplaýarlar, şeýle hem CH_3NH_2 we $(CH_3)_2NH$ NH_3 görnüşe girýär diýen netijä gelipdirler.

1852-nji ýylda iňlis alymy Frankland käbir metalorganiki birleşmeleriň emele gelmeginiň esasynda [CH_3Na , $(CH_3)_2Al$, $(CH_3)_4Sn$ we beýlekiler] walentlilik düşüňjesini girizdi. Walentlilik bu elementiň atomlarynyň beýleki elementiň atomlarynyň belli bir sanyny birleşdirip bilmek ukybyny görkezýär.

1861-nji ýylda rus alymy A.M. Butlerow organiki birleşmeleriň himiki gurluş nazaryýetini öňe sürdi. Bu nazaryýete laýyklykda

a). Molekulada atomlar biri-biri bilen kesgitli tertipde birleşýärler ;

b). Atomlaryň birleşmegi walentlilige laýyklykda bolup geçýär ;

ç). Maddanyň häsiýeti diňe atomlaryň tebigatyna bagly bolman olaryň mukdaryna şeýle hem ýerleşişine we molekulalaryň himiki gurluşyna baglydyr.

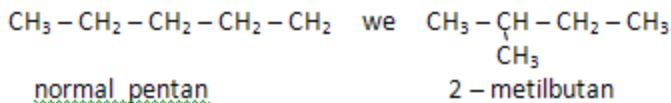
A.M. Butlerowyň nazaryýeti izomeriýa hadysasyny düşündirdi.

Izomeriýanyň iki – gurluş we giňişlik görnüşi bellidir.

Gurluş izomeriýa .

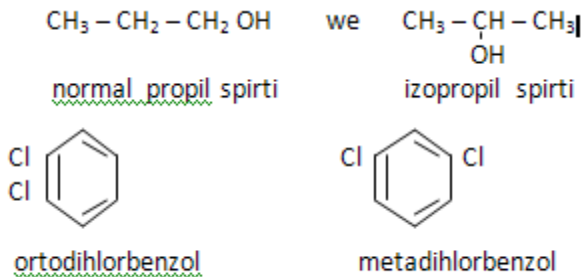
Gurluş izomeriýasynyň birnäçe görnüşi bar.

Uglerod zynjyrynyň izomeriýasy

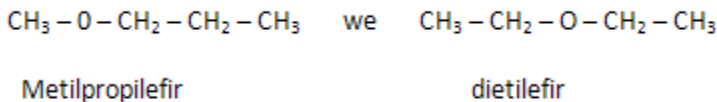


Izomeriýanyň bu görnüşinde molekulada uglerod atomynyň sanyň artmagy izomerleriň sany hem ýokorlanýar. Eger-de C_6H_{14} izomeri alty sany, C_2OH_{42} izomerleriň sany 366 319 barabardyr.

Birmeňzeş uglerod zynjyrlý molekulalarda funksional ýagdaýy boýunça tapawutlanýan izomerlere ýagdaý izomerleşmesi diýilýär.

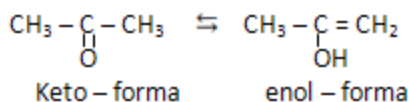


Molekulada radikal toparyň ýerleşişiniň üýtgemegi bilen geçýän gurluş izomeriýasyna metameriýa diýilýär. Meselem ,



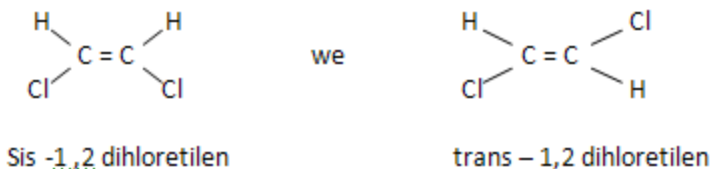
Izomeriýanyň aýratyn görnüsi dinamiki izomeriýa,ýa-da tautomeriýa hasaplanýar.Izomeriýanyň bu görnüşinde bir beýlekisine ýeňil geçýär we biri-biri bilen deňagramlylykda ýerleşýär.

Tautomeriýany keto – ýenol deňagramlylykda görkezmek bolar,hususanda

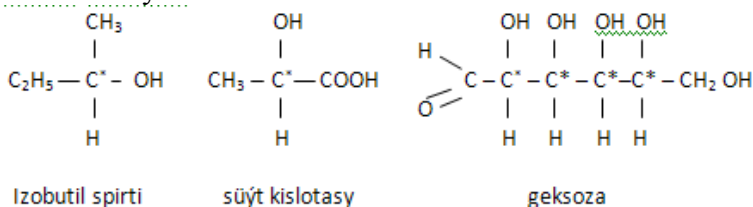


Giňişlik izomeriýasy hem optiki we geometriki izomeriýa bölünýär.

Geometriki izomeriýa



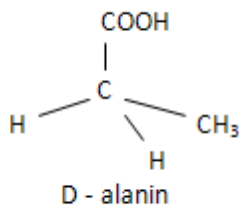
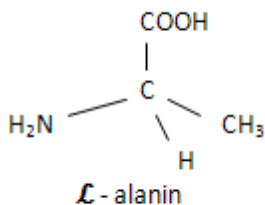
Optiki izomeriýa assimetriki uglerod atomyny saklaýan ähli birleşmelere häsiýetlidir. Meselem :



Molekulada her bir assimetriki uglerod atomynyň sanynyň artmagy bilen iki esse artýar : n şeýle atomlarda sany 2^n . Şonuň üçin hem geksorada 16 izomer bolup bilýär ; olaryň ählisi tapylandyr.Olaryň 4 – si tebigatda duş gelýär,galanlary emeli ýol bilen tapylandyr.

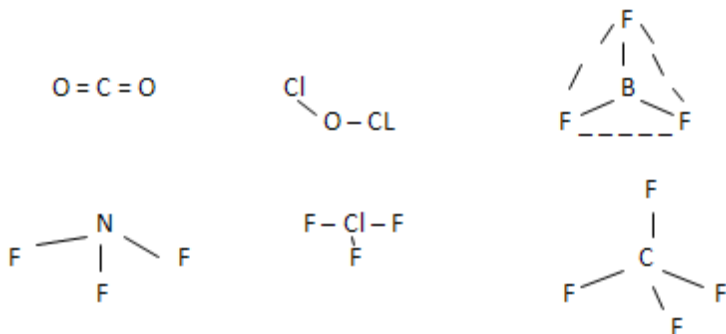
Ýagtylygyň polýarlaşma tekizligini aýlaýan maddalara optiki işjeň maddalar diýilýär.

Olaryň izomerleri iki ýagdaý D (sag) we L (çep) tapawutlandyryýarlar.



4. Molekulalaryň geometriýasy

Molekulanyň geometriki formulasy dürli bolup biler. Meselem CO_2 esasy ýagdaýda çyzykly gurluşa eýe, OCl_2 egri burçly struktura; BF_3 tekiz gurluşa eýe bolup üçburçlyk görnüşinde, NF_3 – trigonal piramida, ClF_4 – tetraedr molekula, PF_5 – trigonal bipiramida, ClF_5 – kwadrat piramida; SF_6 – oktaedr gurluşa eýedir. Meselem :



1940-njy ýylda alymlar N. Sidjwik we G. Paull hem-de 1957-nji ýylda P. Gillepsi we R. Neýholm tarapyndan molekulalaryň geometriýasyny kesgitlemek üçin walent elektron jübütlerini itekleşme usuly işlenip düzüldi. Bu usula laýyklykda molekuladaky her bir atomyň jübütleşmedik elektron jübütleri giňişlikde

ýerleşmäge gatnaşýarlar, şeýle hem gurşap alan berlen atomyň ähli elektron jübütiniň iteklemegini azaltýar.

Walent elektron jübüti itekleşme (WEJI) usulyny peýdalanmaga girişmezden ozal n – elektron jübütleriniň sferanyň üstünde ýerleşşine serederis. Molkulanyň merkezi atomy bilen baglanyşykly bolan atomlarynyň sanynyň we olaryň jübütleşmedik elektron jübütleriniň jemine sferiki san (SS) diýilýär.

Eger-de merkezi A atomdan jübütleşmedik elektron jübüti bolmasa , onda sferiki san A atom bilen baglanyşsa X atomyň sany bilen kesgitlenýär, onda molekulalaryň gözegçilik edilýän geometriki gurluşa eýedir .

Walent elektron jübütleriniň itekleşme usuly 3 – düzgün boýunça kesgitlenýär.

1. Merkezi atomy gurşan elektron jübüti giňişlik ýagdaýa gatnaşyp , olaryň itekleşmäniň peselmegine getirýär.

2. Has güýçli itekleşme jübütleşmedik jübütleriň arasynda ýüze çykýar, az itekleşme jübütleşmedik we baglanyşdyryjy elektron jübütleriň arasynda az itekleşme bolup geçýär.

3. mümkin gurluşlaryň arasynda 90° burç arkaly özara täsirleşmede has amatly .

İň ýönekeý iki atanly molekulalarda geometriki konfigurasiýasyeffektiv atomlaryň (ýadrolaryň) merkezleriniň arasyndaky uzaklyk (r) bilen kesgitlenilýär.

Üç atomly molekulalarda konfigurasiýasyny kesgitleýän dürli parametrleriň saýlanmasy mümkindir. Şeýle, üç atomly molekulanyň ex_2 çyzyklydäl deňagramly konfigurasiýasyny kesgitleýän üç parametry R_{1e} , R_{2e} , R_{3e} hökmünde üç ýadro aralygy, ýa-da iki aralyk bilen bir burçy alyp bolýar.

Dört, baş we ş.m. çylşyrymly molekulalarda şol parametrleriň (n) alnaýjak görnüşleri mundan hem köp.

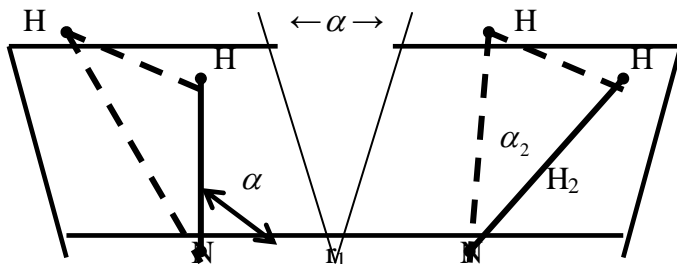
Molekulalaryň geometriki konfigurasiýasyny kesgitleýän ölçegler hökmünde aşakdaky üç toparlara üns berilýär:

Himiki baglanşylan atomlaryň ýadrolaryny birleşdirýän çyzyklaryň arasyndaky burç (walent burçlar).

- 1) Himiki baglanşylan atomlaryň jübütleşen ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk (himiki baglanşylan atomlaryň ýadroara uzaklygy).
- 2) Molekuladaky atomlaryň bir toparlarynyň beýleki bir toparlaryň daşyndaky aýlanma burçlary (içki aýlanma burçlary).

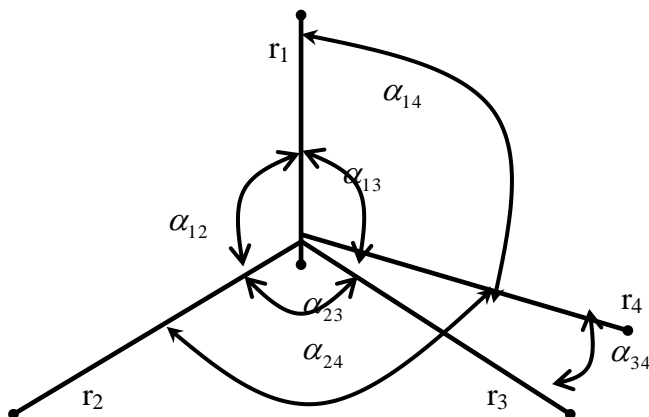
Meselem, metany (CH_4) we gidrazini (N_2H_4) alalyň.

Gidrazin molekulasyň ýadrolarynyň deňagramly konfigurasiýasyny görkezýän walent burçlar α (α_1 ; α_2 , ...) simwollar bilen ýazylan, himiki baglanşylan jübüt atomlaryň ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk r (r_1 , r_2 , ...) bilen bellenen; deňagramly ýagdaýda NH_2 bir topary beýleki NH_2 toparynyň daşyndaky aýlanma burçlary α diýip bellenen.



3-nji surat . N_2H_4 molekulanyň ýadro konfigurasiýasynyň kesgitlenýän parametrleri.

Metanyň (CH_4) geometriki konfigurasiýasy uglerodyň (C) we uglerod atomlaryň arasyndaky dört uzaklyklar r_1 , r_2 , r_3 , r_4 bilen we altý sany burçlar α_{12} , α_{13} , α_{14} , α_{23} , α_{24} , α_{34} bilen kesgitlenilýär.



4-nji surat. CH_4 molekulanyň ýadro konfigurasiýasyny kesgitleýän parametrlar.

Gaz fázadaky molekulalaryň geometriýasyny kesgitlemek usullary esasynda- 1) elektronografiýa- maddanyň molekulalarynyň elektronlary ýaýradysyny derňemeklik; 2) spektrografíýa usullary- ~30 mm-den ~1 mm aralykdaky tolkunlaryň uzynlyklary üçin optiki spektriň ähli aralygynda maddanyň spektrlerini derňemeklik. Bulardan başgada rentgenografiýa usuly esasan kondensirlenen jisimler üçin (kristallar, amorf maddalar üçin, käbir suwuklyklar üçin) ulanylýar.

Baglansyklaryň uzynlygy. Molekulalaryň durnukly ýagdaýyna jogap berýän uzaklykdyr. Itekleşme we ýakynlaşma güýçleri deňleşen we potensial energiýasy minimaldyr.

Baglansyklaryň uzynlygyny (d) atomlaryň ýada ionlaryň radiuslaryndan ölçäp bolýar. Elementleriň periodiki sistemasynda atom (ion) radiuslaryň kanunalaýyk üýtgemegi olaryň ýadroara uzaklyklary (d) kanunalaýyk üýtgemegi bilen baglansylykly.

3) HX molekulalar üçin:

H-F- 0.92 \AA^0

H-Br- 1.42 \AA^0

H-Cl- 1.28 \AA^0

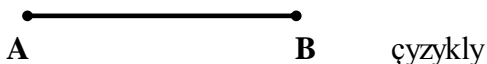
H-I- 1.62 \AA^0

Şu setirde wodorody ugleroda çalyşçak **d** şol bir **x** üçin öňkisi ýaly bolar.

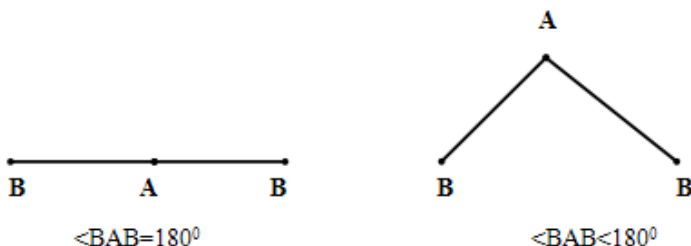
Dürli birleşmelerde walentligi üýtgemeyän ýagdaýda ýadroara aralygy bir görnüşli baglansýkda üýtgänok. Ähli alifatiki birleşmelerde d_{c-c} 1.54 Å^0 -den 1.58 Å^0 aralykdaky; aromatik bir-de $1.39\text{-}1.42 \text{ Å}^0$ aralykda.

Ikili baglansýkdan jübüt baglansýga geçilende ýadroara uzaklyklar gysgalýar. Ol hem baglansýklaryň berklenmegi bilen düşündirip bolýar.

Walent burçlar. Bularyň ululygy atomlaryň tebigatyna we baglansýklaryň häsiýetine bagly. Iki atomly molekulary (A_2 ýada AB görnüşli) şeýle görkezmek bolýar:



Emma 3-, 4- atomly we has çylşyrymly molekularyň dürli konfigurasiýasy bolup bilýär:



Birinji tipe II toparyň käbir elementleriniň saklaýan meselem, BeCl_2 , ZnBr_2 , CdI_2 saklaýan we beýlekiler (CO_2 , CS_2) molekular degişli. Ýadroara uzunlyklary deň bolmadyk käbir molekularlarda (HCN) şeýle konfigurasiýa ýüze çykýar.

Ikinci tipe VI toparynyň p-elementleriniň köpsanly birleşmeleri degişli (SO_2 , H_2O we ş.m.)

Kompleks birleşmelerde iki struktura ýüze çykýar: **içki sfera (koordinasion)** – merkezi bölejikden durýan –kompleks emelegetirijiden (zaryadlanan ýa-da bitarap atomdan) hem-de ony

gurşap alýan **ligandlerden** (gapmagarşy zaryadlanan ionlardan ýa-da molekulalardan) koordinasion sferanyň daş töwereginde ýerleşýän ionlara kompleksyň **daşky sferasy** diýilýär. Koordinasion sfera formulalarda dört burç skobkalarda bellenilýär. Meselem, $K_2[HgI_4]$, $K_4[Fe(CN_6)]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Kompleks emelegetirijiniň daşyndaky ýerleşýän ligandlaryň sanyna **koordinasion san** diýilýär.

Kompleks birleşmeler erginlerde **kompleks ionlary** emele getirýärler:

$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Organiki däl birleşmeleriň arasynda kompleks birleşmeler has belli. Olar dürli ýerlerde praktiki taýdan giňden ulanylýar. Kompleks birleşmeler biologiki hadysalarda hem uly ähmiýete eýe. Meselem gemoglobiniň, hlorofilliň molekulalary kompleks birleşmelere degişli: Fe^{2+} -kompleksemelegetiriji, hlorofilde – Mg^{2+}

Kompleks birleşmelerde duzlar, kislotalar we esaslyar bar

Kislotalar

Esaslar

Duzlar

$H[AuCl_4]$

$[Ag(NH_3)_2]OH$

$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$

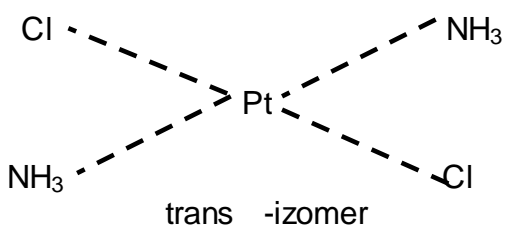
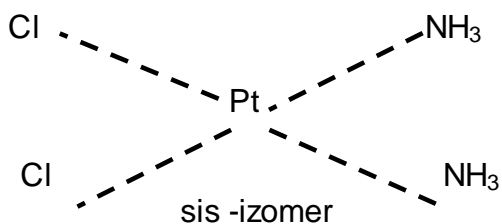
$H_2[SiF_6]$

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$

$Na_3[AlF_6]$

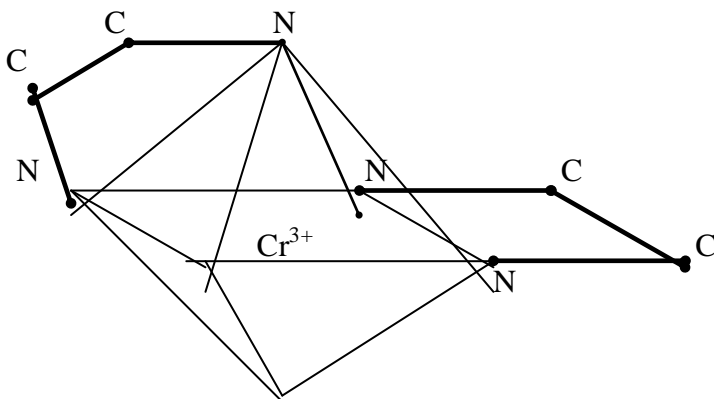
Kompleks birleşmeler üçin hem izomeriýa mahsusdyr onuň dürli görnüşleri bar:

1. Ionlaşma – içki hem-de daşky sferalarda ionlaryň dürli ýerleşşi:
 $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ we $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$
2. Koordinasion – kompleksemelegetirijileriň arasynda ligandleriň ornyçalyşmasynyň bolup geçmegi: $[Cu(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$ we $[Pt(NH_3)_4]$ $[CuCl_4]$
3. Kompleks birleşmeler üçin konfigurasion izomeriýada mahsus: sis -, trans-izomeriýa, (geometriki) we optiki (aýna) Tromeriýa. Koordinasion sany 4 deň bolan kompleksler üçin ligandleriň sis-trans-izomeriýa emele getiyär (ligandleriň dördisi hem bir tekizlikde ýerleşende).



Ligandlar giňişleýin ýerleşende onda optiki izomerler emele gelýärler.

Meselem, üç walentli Cr (III) etilenaminyň iki molekulasyny saklaýan kompleksi. Cr^{3+} koordinasion sany 6 deň, ligandlaryň oktaederyň depesinde ýerleşýärler, onuň merkezinde Cr^{3+} iony ýerleşýär.

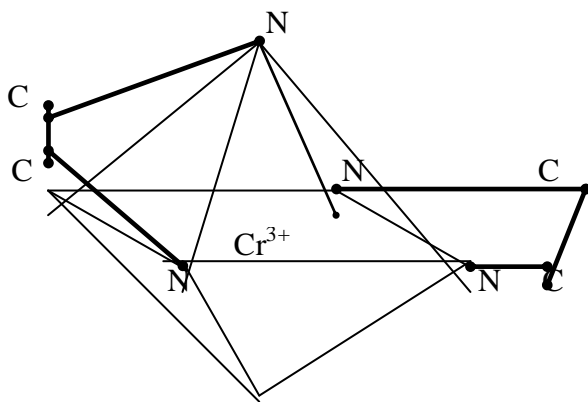


5-nji surat.

Kompleksleriň optiki izomerleriň birmeňzeş himiki we köp fiziki häsiýetleri bar. Olar diňe bir kristallaryň assimetriýasy we bagylykda polýarlaşan ýagtylygyň tekizligini dürli ugrlarda aýlamaklygy bilen tapawutlanýarlar.

Kompleksler emele gelende walent baglanyşyklaryň usulyna görä ligandlaryň tak elektron jübütleriň gatnaşmagynda donor-akseptor baglanyşklar emele getirýärler. Bu elektron jübütler ligandyň we merkezi ionyň deň ýagdaýda ulanylmagyna geçýärler we kompleksemelegetirijiniň erkin gibril orbitallaryny eýeleýärler.

Kompleksleriň emele gelmek mehanizmini aminokompleksleriň mysalynda serdeliň. Ammoniy iony (NH_4)



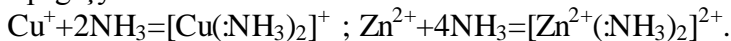
6-njy surat.

Komplekslerin optiki izomerlerin birmeñzeş himiki we köp fiziki häsiýetleri bar. Olar diýe bir kristallaryň assimetriýasy we şoňa baglykda polýarlaşan ýagtylygyň tekizligini dürli ugurlarda aýlamaklygy bilen tapawutlanýarlar.

Kompleksler emele gelende walent baglansýyklaryň usuluna görä ligandlaryň elektron jübütleriniň gatnaşmagynda donor-akseptor baglansýklar döreýärler. Bu elektron jübütler ligandyny we merkezi ionyň deň ýagdaýda ulanylmagyna geçýärler we kompleksemelegetirijiniň erkin gibril orbitalaryny eýeleýärler.

Komplekslerin emele geliş mehanizmini aminokomplekslerin mysalynda seredeliň. Ammoniy iony (NH_4^+) amiagyň molekulasynda tak elektron jübütleriniň barlygy bilen emele geliş. Başgaça amiagyň molekulasyň wodorod iony birleşmegi bilen NH_4^+ döreýändigini düşündirip hem bolar.

Aminokomplekslerin emele gelişine getirýän ammiak molekulalarynyň metallaryň ionlaryna birleşmesi hem edil şonun ýaly bolup geliş.



Mis we sink ionlaryň (Cu^+ , Zn^{2+}) üçünji elektron gatlak tamamlanýar indiki dördünji gatda s-we p-orbitallar erkin ýagdaýda $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ kompleksi emele gelende NH_3 molekulanyň iki elektron jübütleri iki sp-gibril orbitallary eýeleýärler. Gibrilleşmäniň şeýle görnüş bölejiginiň çyzykly strukturasyň şertlendirýär. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksde bolsa NH_3 molekulasyň dört elektron jübütleri sp³-gibril orbitallary eýeleýärler we kompleks tetraedr gurluşly bolýar.

Komplekslerde donor-akseptor baglansýyklary emelegetirmek üçin diňe s- we p- orbitallary däl, eýsem d-orbitallary hem ulanyp bolýar. (d-orbitallaryň gatnaşmagyndaky gibrilleşmesi bolýar).

Köpatomly molekulalaryň geometriki konfigurasiýasyndaky esasy kanunalaýyklyklar:

- 1) Himiki gurluşy boýunça ekwiwalent bolan molekulalaryň bölekleri (fragmentleri) takmynan birmeñzeş geometriki konfigurasiýasy bar.
- 2) Ekwiwalent fragmentlerin geometriki konfigurasiýasy fragmentlerin synlaşmagy bilen dürli molekulalarda has ýokary derejede saklanýlar.

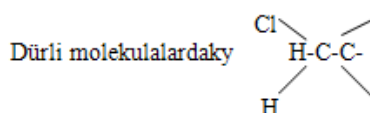
Belli bir görünüşli atomly walent burçlary. Dürli molekulalardaky depesinde merkezi atomyň belli bir görünüşlerini saklaýan fragmentleriň walent burçlary takmynan meňzeşdir.

1-nji tablisa.

Gibridleşmäniň görünüşleri we şolara gabat gelýän kompleksleriň görünüşleri

Gibridleşme	Bölejikleriň geometriki görünüşleri	Kompleksemelegetiriji
sp	Çyzykly	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$
sp^3	Tetraedr	$\text{Al}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}(\text{seýrek})$
sp^2d	Tekiz kwadrat	$\text{Ir}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$
sp^3d^2	Oктаedr	$\text{Cr}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Pd}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$

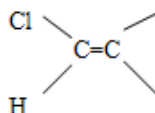
2-nji tablisa



görnüşde depesi C atomly walent burçy $\alpha = \angle \text{ClCC}$

Molekula	$\alpha \neq \text{ClCC}$
$\text{ClH}_2\text{-CH}_3$	$111.5^\circ \pm 2^\circ$ $110^\circ \pm 2^\circ$ $110^\circ 3' \pm 2'$ 110.8°
$\text{ClH}_2\text{C-CH}_2\text{OH}$	$111^\circ \pm 2^\circ$ $110.09 \pm 0.33^\circ$ 110.5°

3-nji tablisa



görnüşli depesi C atomly walent burç $\alpha = \text{ClCC}$

Molekula	$\alpha = \text{ClCC}$
$\text{ClHC}=\text{CH}_2$	122.0 ± 2.0 121.6 ± 1.0 $122.0 \text{ } 18'$ 121.7^0
$\text{HS ClHC}=\text{CHCl}$	123.5 ± 1.0 $121^0 \text{ } 33'$ 123.8 ± 5.0 122.9^0

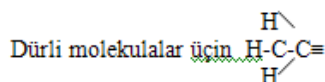
Depesinde belli bir tipdäki atomly walent burçlar has kiçi bilen saklanylyar.

4-nji tablisa

\ominus
Kislorod toparçasynyň α
 Tipdäki atomlaryň walent burçy (α)

Molekula	α burç	Molekula	α burç
	104.52 ± 0.005^0		$90.9^0 \pm 0.1^0$
	$103.1^0 \pm 3'$		96.2 ± 0.2^0
	$110.86^0 \pm 0.04'$		$104^0 \pm 5^0$
	111.7^0		
$\alpha \text{ ortaca} = 108^0 \pm 5^0$		$\alpha \text{ ortaca} = 97^0 \pm 7^0$	

Bir molekulada ýada dürli molekulalarda bir görnüşli effektiv atomlaryň hemme jübütleri takmynan ekwiwalentdir. Şeýle atom jübütleriň ýadroara uzaklyklary hem takmynan ölçeglere deň



5-nji tablica.

Görnüşli baglanyşyklardaky ýadroara uzaklyklar r_{C-Cl} [$\text{m} \cdot 10^{-10}$ (Å)]

Molekula	C – Cl
CH ₃ Cl CH ₂ Cl ₂ CHCl ₃	1. 762 (ortaça)
CH ₂ FCI CF ₃ Cl	1. 76 (ortaça)

$$r(\text{C}=\text{Cl})_{\text{ort}} = 1.73 \pm 0.03$$

6-njy tablisa.

Molekula	$\zeta \text{C}=\text{Cl}$
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	1.726
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1.727
$\text{C}_2\text{C}=\text{CHCl}$	1.715

$$r(\text{C}-\text{Cl})_{\text{ort}} = 1.72 \pm 0.01$$

7-nji tablisa.

Molekula	$r \equiv \text{C}-\text{Cl}$
$\text{N} \equiv \text{C}-\text{Cl}$	1.629
$\text{ClC} \equiv \text{C}-\text{Cl}$	1.64
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C}-\text{Cl}$	1.637

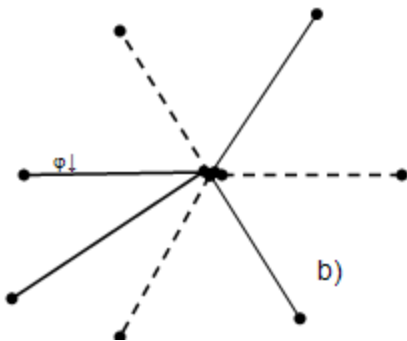
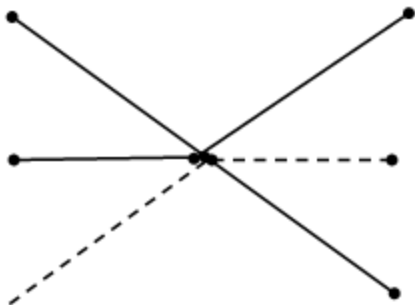
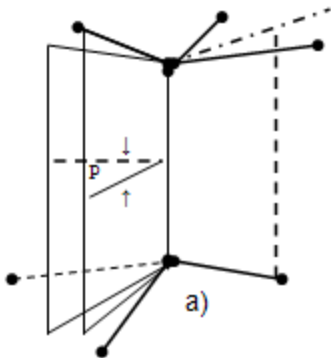
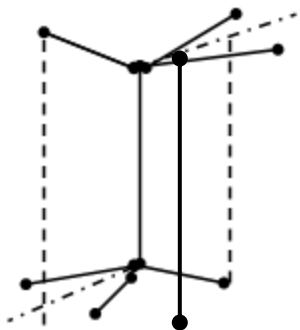
$$r(\equiv \text{C}-\text{Cl})_{\text{ort}} = 1.63 \pm 0.01$$

Bir görnüşli himiki baglansýklaryň ýadroara uzaklyklary hemişelik, şol baglansýklaryň haýsy molekulada (molekulalarda) ýerleşýändigine bagly däl. Bu kanuna laýyklyk $\sim \pm 0.01$ Å aralykda ýerine ýetirilýär.

Belli bir tipdäki himiki baglansýklar üçin ýadroara uzaklyklar. ~ hemişelik C-Cl görnüşli tipdäki baglansýklar üçin belli bir bolan ýadroara uzaklyklar bar. (№2). Töwerekdäki baglansýklaryň täsiri (beýleki atomlaryň) şol ýadroara uzaklyklaryň azyrak üýtgemegine getirýär.

Molekulalaryň deňagramly konfigurasiýasyndan geometriýasynyň üýtgemegi (deformasiýa) potensial energiýanyň ulalamagyna getirýär (deformasiýanyň potensial energiýasy döreýär). Bu ýagdaýda aýlawyň burçlary döreýär.

1

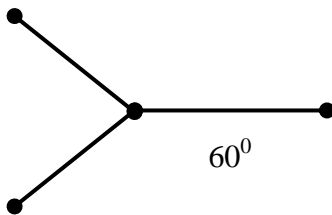
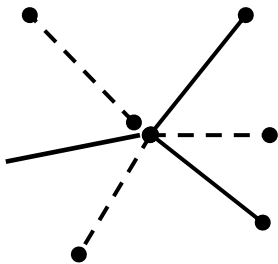


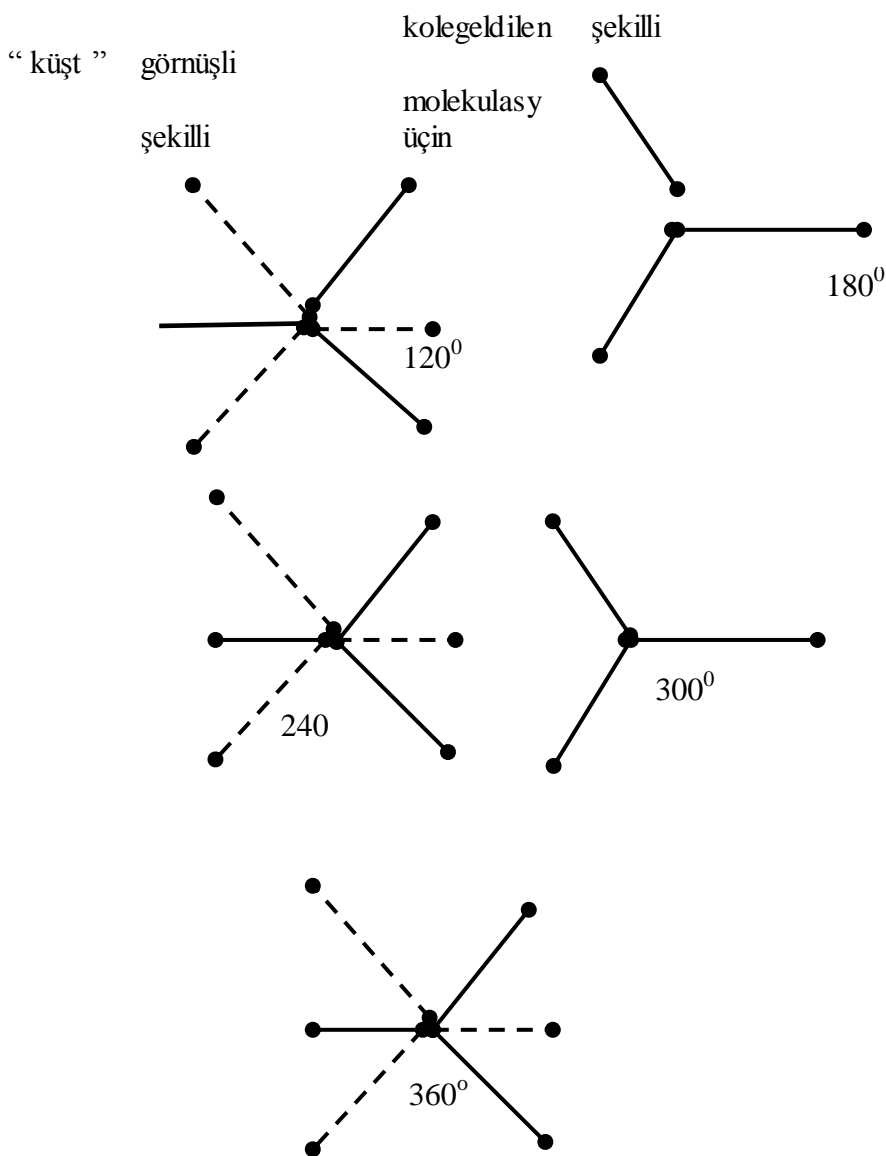
7-nji surat. C_2H_6 molekulanyň ýadrosynyň

deňagramly konfigurasiýasy.

Etanyň içki
aýlawyň

burçy φ . 8-nji surat.

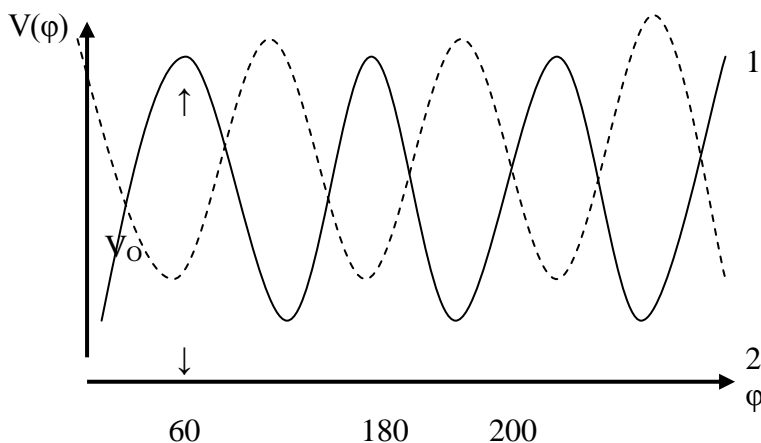




9-njy surat. Küşt konfigurasiýaly etanyň potensial energiýasy deň $V_{\text{ş}}$ konf. potens. energ. hem ekwiwalent V_{g}

1) $V_{\text{ş}} < V_{\text{k}}$ – 1 çyzyk

2) $V_{\text{с}} > V_{\text{к}}$ - 2 punktir çyzyk



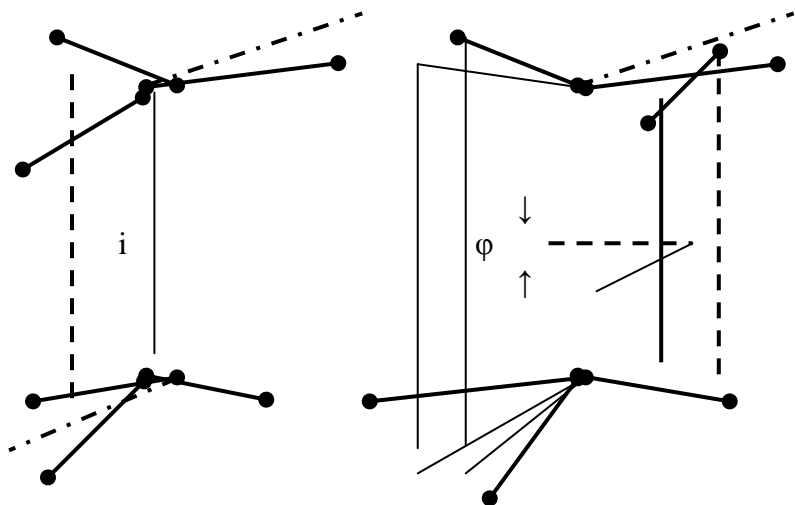
V_0 – funksiýanyň maksimumynyň boýy

10-njy surat . Etanyň molekulasy üçin içki aýlawyň potensial energiýasy

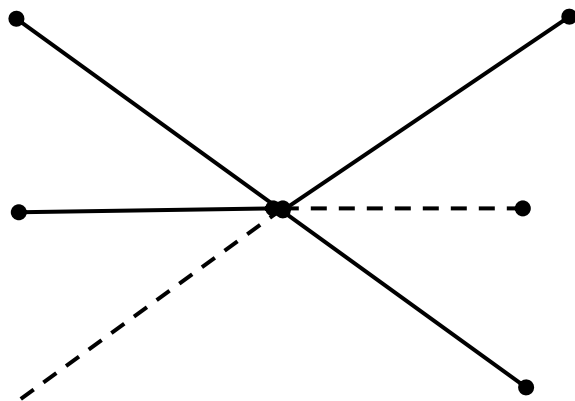
№1 – bu ýagda şahmat şahmat şekilli konfigurasiýasy energiýa taýdan has durnukly garaldylan konfigurasiýa seredeňde.

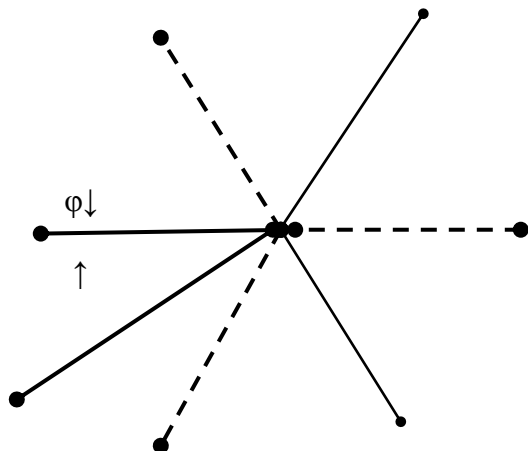
№2 – “garaldylan” şekilli konfigurasiýasy energetiki has durnuklygy we has pes temperaturada etanyň molekulalary şeýle konfigurasiýaly bolarlar.

Etan için has durnukly küşt şekilli konfigurasiya
1,2 – dihloretanyň molekulasý



i - simmetriýa merkezi

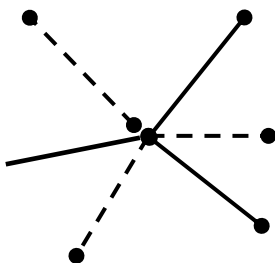




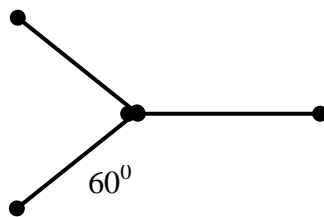
11-nji surat.

a) ýadrolaryň deňagramly trans konfigurasiýasy
aýlanma burçy

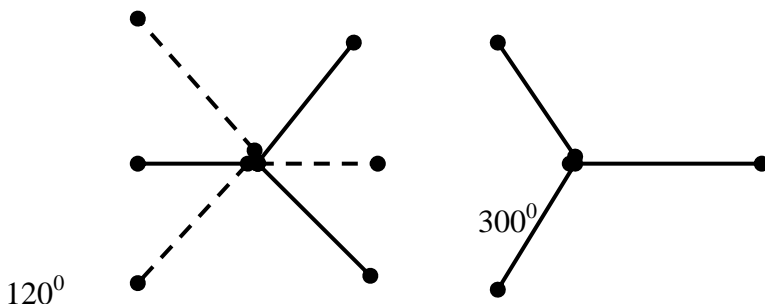
b) φ içki



“Şahmat” görnüşli
şekilli



kolegeldilen şekilli



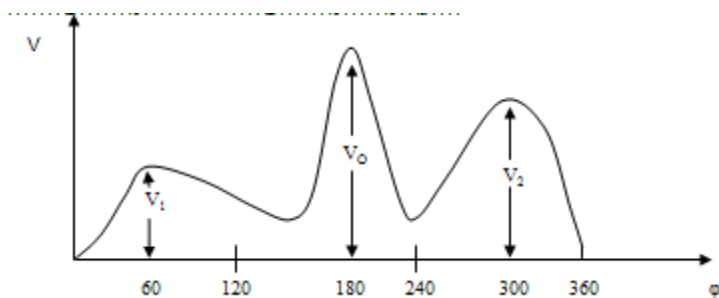
12-nji surat .“ Küşt “ we “ kölegedilen “ ϕ burç üýtgände amala aşyrylýan 1,2 – dikletanyň molekulasyň konfigurasiýasy.

360⁰ öwrenimizde 3 küşt (1,3,5) we 3 kölegeli (2,4,6). Küşt konfigurasiýalardan diňe ikisi (3,5) ýadrolaryň ýerleşşi boýunça ekwiwalent we aýnaşekilli izomerlerdir.

Potensial energiýalary hem deň. Olary – goş konfigurasiýalar (öwrülen konfigurasiýa) diýip atlandyrdylar. Küşt konfigurasiýalardan 3-ň biri trans- konfigurasiýa, ikisi bolsa (3.5) goş-konfigurasiýa.

“Kölegeli” konfigurasiýadan üçüsinden (2,4,6) ikisi (2,6) birine ekwiwalent, potensial enrgiýa deň. Biri bolsa (4) olara ekwiwalent däl, ýokarky toparyň hlor ýadrosy aşaky CH₂Cl toparyň hlor ýadrosyna proektirlenilýär.

Bu konfigurasiýa sis-konfigurasiýa diýilýär.



1.2 dihloretanyň içki aýlamanyň potensial energiýasy.

Getirilen mysallaryň esasynda iki netije ýüze çykýar:

- 1) atom toparlaryň içki aýlawy erkin däl, togtadylan ýagny potensial energiýanyň üýtgemegi bilen bagly. Maddanyň real molekulalarynyň deňagramly konfigurasiýa bar. Toparlaryň aýlawy erkin däl, ϕ aýlaw burçyň funksiýasy hökmünde potensial energiýanyň münň gabat gelýär.
- 2) Belli bir gurluşly molekulalar üçin $YX_2\text{-}\text{X}_2Y$ (mysal 1,2 – dihloretan) aýlaw burçyň (4) deňagramly ölçegi bilen tapawutlanýar geometriki izomerleri bolup bilýär.

Köpatomly molekula bu üç ýa-da ondan ýokary ýadrolardan we elektronlaryň degişli sanlaryndan duran durnukly ulgamdyr. Çyzykly, üç atomly ABC molekulada üç ýadronyň ýerleşişini suratlandyrmak üçin eýäm iki sany özbaşdak kadaly (adaty) koordinatlar gerekdir: egerde r_1 (A-B) we r_2 (B-C) ABC burçy berkidilen we 180° deň diýip hasaplanylýar.

Molekulanyň potensial energiýasy gymyldysyz (hereketsiz) ýadrolardaky elektronlaryň energiýasyndan we ýadrolaryň itekleşme energiýasyndan düzülýär. Bu energiýa (doly) elektron energiýa hem diýilýär $\varepsilon(r)$. Minimum ýagdaýda onuň bir ýeke täk manysy bar $\varepsilon(r_e) = E$ (E – elektron derejesi). Molekulanyň potensial energiýasy bellenilen koordinatlaryň funksiýasy bolar $\varepsilon(r_1, r_2)$ we bu funksiýa üç ölçegli giňişlikdäki ýüzleýlik bilen suratlandyrylýar. Potensial ýüzleýligiň minimumy r_e (A-B) we r_e (B-C) parametrli çyzykly üç atomly molekulanyň deňagramly konfigurasiýasyny we elektron energiýasynyň drejesini $\varepsilon(r_e) = E_{ABC}$ kesgitleýär.

Çyzykly däl üçatomly we has çylşyrymly molekulanyň deňagramly konfigurasiýasy we elektron energiýanyň derejesi

köpölçegli giňişlikdäki potensial ýüzleýligiň minimum bilen kesgitlenilýär.

Meselem, HCO molekulasy üçin - r_e (H-C), r_e (C-O) deňagramly uzaklyklar we $< \text{HCO}$, ýada $r_e(\text{H-C})$, $r_e(\text{C-O})$, $r_e(\text{H}\dots\text{O})$. Şeýlelikde köpatomly molekula bu ýadrolardan we elektronlardan duran durnukly dinamiki ulgam, onuň deňagramly konfigurasiýasy potensial ýüzleýligiň minimumynyň koordinatlary bilen kesgitlenilýär. Minimumyň çuňlygy molekulanyň dissosirlenme energiýasy (D_e) kesgitlenilýär. Köpatomly molekulalarda hem köp elektron ýagdaýlarynyň bolmaklygy mümkindir, we egerde ýüzleýligiň minimumy bar bolanda her bir ýagdaý özüniň potensial ýüzleýligi bilen we degişli deňagramly parametrleriň sany bilen suratlandyrylýan. Egerde potensial energiýanyň ýüzleýliginiň iki (ýada köp) minimumy bolsa, molekulanyň iki (ýada köp) izomerleri mümkin. Egerde potensial ýüzleýlikde minimumy bolmasa, onda ulgamyň elektron ýagdaýy durnuksyzdyr. Durnukly elektron ýagdaýlaryň energiýa taýdan iň pesine – esasy ýagdaý diýilýär, galanlaryna – oýandyrylan ýagdaýlar diýilýär.

Elektron oýanmada ýadroara uzaklyklar hatda deňagramly konfigurasiýanyň görnüşi hem üýtgäp bilýär. Oýandyrylan ýagdaýda ýadroara uzaklyklar ulalýarlar, dissosiirlenme energiýasy peselýär, şol sebäpli himiki baglansyk berk bolmaýar. Klassiki suratlandyryşda deňagramly konfigurasiýa üçin molekuladaky ähli ýadroara uzaklyklarynyň gaty berkitme mahsus. O^0 K ýadrolaryň yrgyldysy bolýar. Emma molekulalaryň köpüsinde yrgyldynyň amplitudasy (ýadroara uzaklyklar bilen deňeşdirlende, şol yrgyldylara biperwaý garasak(üns berilmese edsek)onda molekulalary gaty ulgamlar hökmünde seredip bolýar(kwazi-gaty molekulalar)). Kwazigaty molekulalar üçin potensial ýüzleýligiň çuň minimumynyň bolmaklygy mahsus. Şol minimumyň koordinatlary molekulanyň deňagramly geometriki konfigurasiýasyny kesgitleýärler. Emma molekulany emele getirýän ýadrolaryň ulgamlary üçin potensial ýüzleýligiň birnäçe minimumy mümkindir, hersi hem ýadrolaryň dürli giňişleýin ýerleşşine jogap berýärler. Egerde şol minimumlar çuň bolsa (uly päsgeleşlik bilen bölünen bolsalar) onda iki we ondan hem köp biri birine geçmeýän giňişleýin izomerleriň dürli

deňagramly konfigurasiýalary barada aýtsak bolýar. Meselem, dibrometileniň sis- we trans- izomerleriniň iki deňagramly konfigurasiýasy. Şol konfigurasiýasynyň her bir kwazigaty molekulany suratlandyrýar. Konfigurasiýalaryň biri birine geçmegi mümkin däl, sebäbi olaryň arasynda ýokary energetiki päsgelçilik bar. Belli bir ýgdaýlarda ulgamyň bir “potensial çukurdan” beýlekä geçiş päsgilçilikden “syzyp geçmek” effekt arkaly (ýerasty geçelge) mümkin. Mysal hökmünde ammiagyň piramidal kwazigaty molekulany görkezmek bolar.. Molekulanyň potensial ýüzleýliginde iki deň çyzykly minimumy bar. Olar hem azot atomynyň üç wodorod atomynyň tekizliginiň üstünde we aşagynda ýerleşmegi bilen tapawutlanýarlar. Päsgilçiligiň sany takmynan ~ 25 kdž/mol. “Ýerasty geçelge” sebäpli azodyň atomy “inwersion hereketi” diýip atlandyrylýan hereketi bir ýagdaýdan beýleki mümkin ýagdaýa tarap amal aşyrýar. Ýokary amplitudaly hereket. NH_3 molekulasy “daşyna çöwürülýär”. Ammiakdaky azot atomyň inwersion hereketi spektrlerde ýüze çykýar. Ammiakdaky atomlaryň yrgyldamanyň ýygylgy $\sim 2.4 \cdot 10^{10}$ Gs. Ammiakdaky atomlaryň yrgyldama ýygylgy $\sim 10^{13} - 10^{14}$ Gs. Diýmek, iki inwersiýalaryň arasynda H we N atomlary deňagramly ýagdaýynyň 1000-den ýokary yrgyldalary döredýärler. Şonuň üçin ammiagyň molekulasyndaky ýokary amplitudasy yrgyldy baglanyşyklaryň uzynlygyna we walent burçlara täsir etmeýär, we molekula kwazigaty hökmünde seredýärler.

Içki aýlanma hem ýokary amplitudaly öz görnüşli hereket hökmünde seredilýär (meselem etan molekulasy).

Soňky ýyllarda köp sany bolmadyk molekulalar üçin içkimolekulýar hereketiň täze görnüşi açyldy, ol ýokary – amplitudaly hereket: potensial ýüzleýligiň çuň bolmadyk iki ýa-da birnäçe minimumlaryň bolmagy ýagny kiçi energetiki päsgilçilikler bilen bölünendir. Şol babatda bir potensial çukurdan beýlekä geçiş amala aşyrlar ýaly ýylylyk energiýasy ýeterlik bolmagy mümkin. Şu ýagdaýda ýadro ulgamynyň belli bir simmetriýasy ýokdur we ýadrolaryň giňişlikdäki ýerleşşi belli bir konfigurasiýasy bilen häsiýelendirilmeýär. Ýokary amplitudaly ýadrolaryň şeýle görnüşli hereketleri amala aşyran molekulalara stereohimiki gatydäl molekulalar diýilýär. Şol molekulalaryň mysaly: siklopentan:

konfigurasiýalaryň arasynda üznüksiz geçiş amala aşyrylýar, päsgeçiligiň bahasy 15-30 kJ/mol. Bu ýerde psewdoáýlanma ýüze çykýar. [PF₅, PCl₅, ReF₇, IF₇]. 2(P-F) elektronografiýa usuly arkaly we ýadro magnit rezonansly arkaly ölçenende deň bolmady. P-F uzaklyklary daş däl, ýa MR – bolsa P-F deň. Ol hem F atomynyň ýokary amplitudaly hereketi bilen ýerini üýtgedýänligi bilen düşündirildi.

LiBF₄ tipdaky molekulalar BF₄⁻ gaty anionyň daşyndaky migrasiýasyna görä gaty däl molekulalardyr degişli, sebäbi konfigurasiýalaryň arasyndaky päsgeçilikler uly däl (8-16 kJ/mol). Şonuň üçin gaty ýokary bolmadyk temperaturalarda Li⁺ kationynyň belli bir ýagdaýyny ýazyp bolmaýar, ol färagmente görä hereketlendirýär. Bu ýerde Li atomynyň haýsyda bolsa bir belli atom bilen bolan baglanşyk barada aýdyp bolmaýar, we himiki baglanşyk ýerleşdirme häsiýeti” diýen himiki baglanşyk barada täze düşünje girizilýär (“politop baglanşygy”) Li B F₄ ýada Li CN tipli molekulalarda Li ýadrosynyň BF₄ Yda CN fragmentleriň töwreginde ýerleşiş mümkinçilikleri ýüze çykýar.

Uly amplitudaly hereket molekulanyň dürli häsiýetlerine täsir edýär – dipol momenti, spektrinde, maddanyň termodinamiki häsiýetinde.

Içki aýlanma bilen baglanşykly potensial energiýasynyň etan tipdaky molekulalaryň iň ýönekeý ýagdaýda görnüşi №1 peridy 120° –ly bolan funksiýa : küşt” şekilli konfigurasiýalar üçin deň minimumlaryň we “kolegelenen” konfigurasiýalar üçin deň maksimumlaryny saklaýar. Bu funksiýany Furýeniň setiri görnüşde suratlaşdyryp bolar.

V (φ) – tāk funksiýa diýip alsak we Furýeniň setirinde diňe birinji we ikinji agzalaryny alsak onda X₃Θ – ΘX₃ görnüşli molekulalarda bu funksiýanyň şeýle görnüşde görkezip bolar:

$$V = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 3\varphi)$$

φ – bir toparyň beýleki bir toparyň töwreginde aýlaw burçy;
V₀ – funksiýanyň “kolegelenilen” görnüşine gabat gelýän maksimumyň boýy.

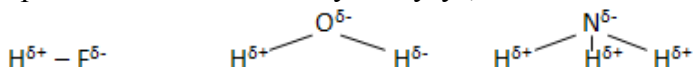
1,2 – dihlor etanyň ýagdaýynda:

$$V = \frac{1}{6} [(V_0 + 2V_1 + 2V_2) - 2(V_0 + V_1 + V_2)\cos\varphi - 2(-V_0 + V_1 + V_2)\cos 2\varphi - (V_0 + 2V_1 - 2V_2)\cos 2\varphi].$$

5. Dipol momenti

Kowalent baglanşyk bilen baglanşan iki atom umumy elektronlara eýe ; olaryň ýadrosy şol bir elektron bulutlary arkaly saklanýar.Ýöne köp ýagdaýda iki ýadro deň derejeli elektrona eýe däl : electron buludyň dykzlygy bir ýadroda beýlekä garaňda köp. Şeýlelikde,baglanşygyň bir ahyry otnositel otrisatel hasaplanýar,beýleki bolsa – otnositel položitel,otrisatel we položitel polýuslar bolýar.Şeýle baglanşyga polýar baglanşyk diýilýär.

Polýarlygy bellemek üçin we simbollar peýdalanýar,olara bölekleyin položitel we otrisatel zarýad diýilýä,meselem :



Egerde baglanşan atomlar elektronlary özune dürlü dartyar,özünüň elektrootrisatelligi bilen tapawutlanýar.Şeýle hem baglanşygyň polýarlygy birleşmäniň himiki we fiziki häsiýetlerine baglydyr.Baglanşygyň polýarlygy goňşy baglanşygyň reaksiön ukuplylygyna hem öz täsirini ýetirýär.Baglanşygyň polýarlygy molekulanyň polýarlygyna öz täsirini ýetirýär,şeýlelik bilen hem ,eremek we gaýnamak temperaturalaryna , ereýjiligine öz täsirini ýetýär.Egerde otrisatel zarýadyň merkezi položitel merkez bilen gabat gelmese molekula polýardyr.Şeýle molekula dipol diýilýär : zarýadyň belgisi boýunça gapma – garşylykly ululygy boýunça deň bolup,giňişlikde bölünendir.Dipoly adatça μ belgi boýunça belleýärler,bu ýerde peýkamjyk položitel ahyryndan otrisatel ahyryna urukdyrlandyr.Molekulanyň dipol moment deňdir : bu ýerde

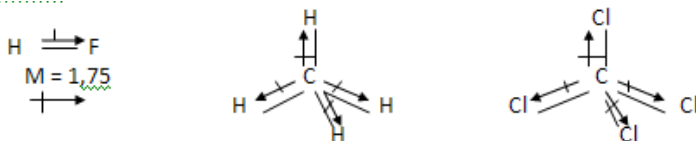
$$\mu - D, \qquad \mu = q * \ell, \qquad q - \text{e.l.st. bir}, \qquad \ell - \text{\AA}, \text{nm}$$

Molekulalaryň dipol momentini ölçemek mümkindir. H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 ýaly molekulalaryň dipol moment nula deňdir,olar polýar däldir.Iki sany birmeňzeş atomda elektrootrisatellikleri meňzeş,deň derejeli elektrona eýe ; elektronyň zaryady nula deň, şeýlelikde dipol momenti nula deň.

Metandan we CCl_4 dipol momentini 0 – a deň . CCl_4 özbaşdak baglanyşklar polýardyr ; ýöne tetraedriki ýerleşmesi simmetrikli netijesinde biri-birini kompensirleýär. $CHCl_3$ C – Cl kompensirlenmeýän we dipol momentini uly,1,86 D deň.Şeýlelik bilen molekulanyň polýarlygy aýratyn baglanyşgy polýarlygyna bagly bolman,olaryň ugruna,molekulanyň formasyna baglydyr. Meselem HCl , HBr we HI dipol momentleri degişlilikde 1,04 D , 0,79 D , 0,38 D deň , μ – peselmegi elektrootrisatelligiň üýtgemegi bilen baglanyşgyň polýarlygynyň üýtgeýänligi sebäpli düşündirilýär.

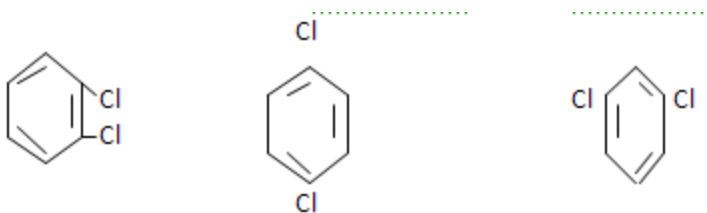
Ammiagyň dipol momentini 1,46 D deň.ony dipol momentiniň jemi (wektor jemi)

hökmünde seretmek mümkin,individual baglanyşgyň jemi, onuň ugry bardyr.

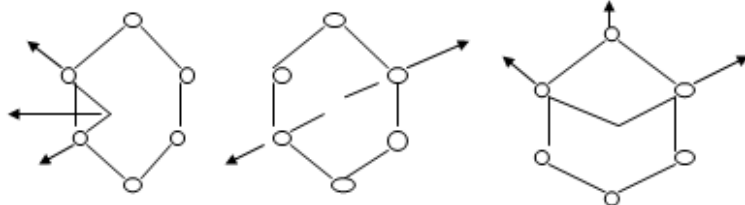


Dipol momentini kesgitlemek bilen himiki baglanyşgyň häsiýetini,geometriki strukturasyňy anyklap bolýar. Maddanyň gurluşyny kesgitlemek üçin (wektory goşmak düzgüni) boýunça dürli modeler üçin μ hasaplanýar.

Biz meselem dihlorbenzoly sintezledik C_6H_5Cl ? üçden haýsy birini ?



Goý alhan maddanyň dipol momenti hlorbenzpolyň C_6H_5Cl dipol momentine deň bolsun. Onda baglaşygyň dipol momentiniň parallelogrammasyny gurup para-dihlorbenzol $\mu = 0$.

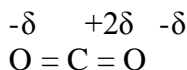


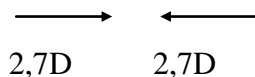
Dipol momenti boýunça sis we trans izomerleri tapawutlandyrýarlar, meselem, trans – dihloretilende sis – dihloretilende tapawutlylykda dipol momenti 0 – a deň.



Az polýar binar molekulalar üçin dipol momenti 0 dan 4 D çenlidir, ýokory polýar bolsa 4 – 11 D.

Meselem CO_2 çyzykly molekulasy polýar däl ($\mu = 0$), ýöne her bir baglaşyk $C=O$ belli dipol momenti bar ($\mu = 2,7 D$). Bu ýagdaý ululygy boýunça deň bolan baglaşygyň dipol momenti biri-birine urukdyrlandyr.





Şeýlelikde dipol momentini kesgilemek, molekulada baglanyşygyň häsiýetini kesgitlemäge, eýsem olaryň giňişlikde ýerleşişini hem kesgitleýär.

6. Molekulalaryň elektrik häsiýetleri

Molekulalaryň elektrik häsiýetleri olaryň gurluşynyň örän wajyp häsiýetnamalarydyr. Elektriki häsiýetler öwrenilende kanunalaýyklyklar ýüze çykýar, olar bolsa molekulanyň gurluşy bilen baglanyşyklydyr. Molekulalar elektrik meýdança salnanda (ýerleşilende) ýüze çykýan hadysalara düşünmek we molekulaara täsirleşmeleri öwrenmek üçin elektrik häsiýetleri bilmek zerurdyr.

Molekulanyň elektrik dipol momenti we polýarlaşma ukyplylygy şol elektrik häsiýetleriň iň wajyp häsiýetnamasydyr.

Nokatly zaryadlaryň elektrobatarap statiki ulgamynyň dipol momentiniň 2 ekwiwalent kesgitlemesini berip bolýar. Elektrik dipol momenti – bu wektor ululyklary

$$\mu = \sum_K e_K r_K \quad (1)$$

Bu ýerde e_K – ulgamyň zaryady; r_K – haýsydabir koordinataryň ulgamyna görä olaryň radius wektory.

Elektronbatarap ulgamy üçin:

$$\sum_K e_K = 0 \quad (2)$$

Ýagny, koordinatalaryň başlangyjyny geçirilende μ -nyň wektory ütgänok. Hakykatdanam şeýle geçirilşde her zaryadyň e_K radius-wektory (r_K) şol bir **a** wektora üýtgeýär:

$$r_K = r_K + a \quad (3)$$

Onda täze alnan koordinatalaryň ulgamyna görä

$$\mu = \sum_K e_K r_K = \sum_K e_K r_K + a \sum_K e_K = \sum_K e_K r_K \quad (4)$$

dipol momentin wektory üýgemeýär.

Elektrik dipol momenti - bu wektor

$$\mu = \left(\sum_K e_K^+ \right) (r^+ - r^-) = - \left(\sum_K e_K^- \right) (r^+ - r^-)$$

(5)

$$\sum_K e_K^+ \text{ položitel zaryadyň jemi}$$

$$\text{hem-de} \quad \sum_K e_K^+ + \sum_K e_K^- = 0$$

r^+ položitel zaryadlaryň merkezini we r^- otrisatel zaryadlaryň merkezini kesgitleýän wektorlardyr.

Bu kesgitlemä laýyklykda dipol momenti näme deň – ulgamyň položitel zaryadlaryň jemi köpeldilen otrisatel zaryadlaryň merkezinden položitel zaryadlaryň merkezine geçirilen wektordyr.

Elektrik dipol momentin ölçegi [zaryad] [uzynlyk]. Ölçegi: *kl m*- halkara ulgamyň ölçegi. Debaý (1 D) = $3.34 \cdot 10^{-30}$ kl m. Köplenç kl m ulanylyr. P. Debaý – golland fizigi.

Dipol momenti diýen düşünje ähli molekulalary, molekuladaky položitel we otrisatel zaryadlaryň ýerleşişiniň häsiýeti boýunça epesli tapawutlanýan 2 synpa bölmäge mümkinçilik berýär. Molekuladaky ýadrolaryň deň agramly konfigurasiýasynda položitel we otrisatel zaryadlaryň merkezleri gabat gelmeýän bolsa onda molekulada noldan tapawutly hususy dipol momenti bar we molekula elektrik dipolyň häsiýetlerini saklaýar diýip bolýar. Bu polýar molekulalardyr. Olara HCl, NH₃, (SCO), CH₃Cl, CH₂=CHCl we beýlekiler degişli.

Eger-de molekulada ýadrolaryň deňagramly konfigurasiýasynda položitel we otrisatel zaryadlaryň merkezleri gabat gelýän bolsa, onada molekula elektrik dipolyň häsiýetlerini saklamaýar. Olara polýardäl molekulalar diýilýär: H₂, BF₃, CH₄, PF₅, SF₆ we beýlekiler degişli.

Hususy dipol momentin ($\mu_e=0$) bolmazlygy molekula üçin iki sebäbiň netijesidir: 1) molekulanyň simmetriýasynyň netijesi (ýagny deň agramly ýadro konfigurasiýasynyň simmetriýasynyň); 2) molekulada položitel we otrisatel zaryadlary paýlamada aýratyn

endigan dăldir (gyradeň dăllikleriň). Birinji ýagdaý iň wajyply - (molekulanyň simmetriýasy bilen baglanşykly dăl).

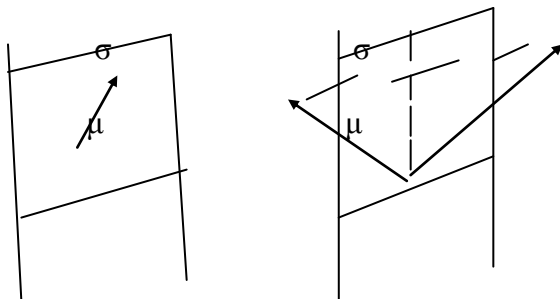
Şonuň üçin molekulanyň simmetriýasyna göră onuň polýar dăl bolmaklygyny ýagdaýlarynda durup geçeliň. Her bir molekulanyň deňagramly konfigurasiýasy üçin simmetriýanyň operasiýalarynyň kesgitlenen toparlary bardyr (simmetriýa tekizligi (δ), n -hili simmetriýanyň oky (C_n), simmetriýanyň merkezi (i), n -derejeli simmetriýanyň aýnaşekilli-öwrümlü oky (S_n)).

δ_n – okuň daşynda ($360^\circ/n$) birça aýlanylanda molekula üýtgemeýär. ($K=0 \dots n-1$)

Simmetriýanyň merkezi – belli bir nokatda serpişmesi atomlaryň ýagdaýlarynyň üýtgemezligi bilen tapawutlanýar.

S_n – okuň daşynda ($360^\circ/n$) K burça öwrülende we şol oka perpendikulýar tekizlikde serpigende atomlaryň ýagdaýlary ütgemeýär (etanyň molekulasy üçin 6-nji derejedäki simmetriýany aýnaşekilli – öwrüm oky bar).

Simmetriýanyň tekizligi δ . Eger-de molekulada simmetriýanyň tekizligi (δ) bar bolsa, onda şol tekizlikde serpişdirilende dipol momenti özüniň absolýut ululygyny giňişlikdäki ugruny ütgemeli dăldir. Bu bolsa diňe bir ýagdaýda bolup bilýär – haçanda molekulanyň dipol momenti şol tekizlikde bolsa (ýerleşende).



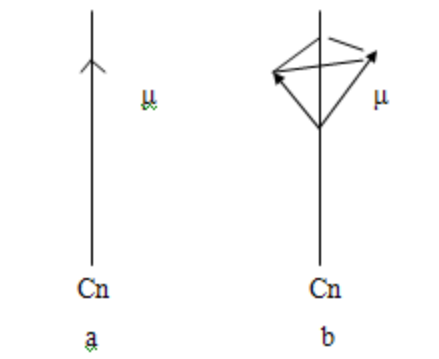
14-nji surat. G – simmetriýa tekizliginde μ wektoryň şekili

Egerde dipol momenti şol tekizlige bir burçda ugrukdyrylan bolsady onda şol tekizlikde serpişdirilende ol öz giňişlikdäki ugruny

úýtgederdi.

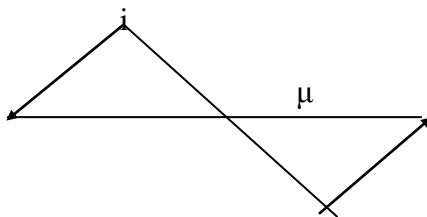
Simmetriýa oky C_n . Egerde molekulanyň simmetriýa oky bolsa, onda şol okuň daşynda aýlaw dipol momenti özüniň absolýut ululygyny we giňişlikdäki ugruna úýtgetmeli däl. Bu hem diňe bir ýagdaýda dipol momentiniň wektory okuň boýuna ugrukdyrylan ýagdaýda mümkindir.

Giňişlikde öz ugruny úýtgetýär.



15-nji surat. C_n simmetriýa okynyň töwreginde μ – wektoryň aýlanmasy

Simmetriýanyň merkezi (i) – molekulada bolsa, onda şol merkezde serpikdirilende dipol momenti öz ululygyny we giňişlikdäki ugruny úýtgetmeli däl. Dipol momenti 0-deň ýagdaýda mümkindir ters ýagdaýda onuň ugry giňişlikde úýtgeýär.



16-njy surat. i simmetriýa merkezinde μ – wektoryň şöhlelenmegi

Simmetriýanyň aýnaşekilli-öwrümli oky (S_n). Molekulada simmetriýanyň täk derejeli aýnaşekilli- öwrümli oky bolsa, onda dipol momenti 0-la deňdir. Beýleki ýagdaýda onuň ugry üýtgeýär.

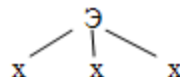
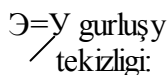
İki atomly we çyzykly köpatomly molekulalar – bularyň ýadrolaryny birikdirýän çyzyk bilen gabat gelýän $C=\infty$ (çäksiz derejeli) simmetriýanyň oky bar. Şeýle molekulalaryň dipol momenti diňe ýadrolary birikdirýän çyzygyň boýuna tarap ugrykdyrylandyr. Egerde simmetriýanyň beýleki elementleri ýok bolsa, onda dipol

momenti 0-dan tapawutly: HF , $H-C\equiv N$, $N\equiv C-Cl$, $HC\equiv C-Cl$. Egerde çyzykly molekulanyň $C\infty$ derejeli simmetriýanyň okyna perpendikulýar ýerleşen δ tekizligi bolsa, onda dipol momenti göni 0 deňdir: bir tarapdan $C\infty$ okunyň boýuna ugrukdyrylan bolmaly, beýleki bir tarapdan δ tekizlikde ýerleşmeli $\Rightarrow \mu=0$. Dýmek simmetriýanyň görkezilen elementlerini saklaýan çyzykly molekulalar polýar däldir.

$H_2, N_2, O_2, O=C=O, S=C=S, H-C\equiv C-H, H-C\equiv C-C\equiv C-H, O=C=C=C=O$.

Çyzykdäl köp atomly molekulalar

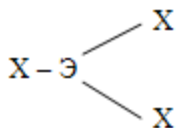
Molekulalaryň diňe bir δ simmetriýa x tekizligi: bar-molekulalaryň tekizligi. Dipol momenti 0-dan tapawutly we şol tekizlikde ýerleşýär. $FNO, ClNO, BrNO$.



Piramidal gurluşly molekulalarda

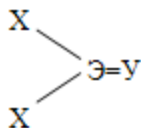
simmetriýanyň

oky we şol okuň üstünden geçýän 3 sany σ simmetriýa tekizlikleri hemde $\Theta - x$ ugur bar. Dipol momenti 0-dan tapawutly we C_3 simmetriýanyň okunyň boýuna ugrukdyrylan: $NH_3, PH_3, NF_3, PF_3 \dots$



ýasy molekulalarda C_3 simmetriýanyň oky we şol oka perpendikulýar tekizlik σ_n bar. Simmetriýanyň şu elementleriniň sazlaşmasy 1) dipole momentin C_3 okunyň boýuna ugrukdyrylmagy we şol wektoryň σ_n tekizlikde ýerleşmegini talap edýär. Bu hem diňe $\mu_e=0$

deň bolan ýagdaýda mümkin. Şonuň üçin bu molekulalaryň ählisi polýardäl: BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , AlCl_3 ...



Gurluşly tekiz molekullarda C_2 simmetriýanyň oky we şol okuň üstünden geçýän iki sany δ we σ simmetriýa tekizlikleri bar. μ 0-dan tapawutly, we C_2 okunyň boýuna ugrukdyrylan: H_2CO , F_2CO , Cl_2CO , H_2CS ...

X

|

Tetraedr görnüşli molekulalarda $\text{X}-\text{C}-\text{X}$ simmetriýanyň köp elementleri

|

bar, T_d topara degişli. Bu

X

molekulalaryň $\text{C}-\text{X}$

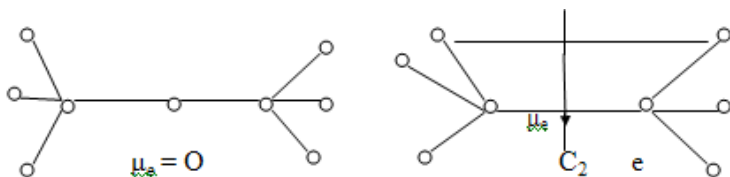
çyzygyň boýuna ugrukdyrylan C_3 simmetriýanyň 4 sany oky bar. Dipol momenti

birden 4 okuň boýuna ugrukdyrylan bolýar we giňişlikde dürli ugurlary bar. $\mu=0$:

CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , CF_4 , SiF_4 .

3. Izomer molekullar izomeriýanyň häsiýetine bagly bolman hemişe deňagramly geometriki konfigurasiýasy bilen tapawutlanýarlar. Diýmek, umumy ýagdaý deňagramly geometriki konfigurasiýanyň simmetriýasy hem bilen. Meselem, bir izomerleriň şeýle simmetriýasy bolup bilýär, haçan olaryň hususy momenti $=0$ deň, beýleki izomerlerdäki simmetriýalarda $\mu \neq 0$. Şeýle görnüşli mysallar struktura izomerlerde we öwrümli izomerlerde düş gelýärler. Meselem, siklopropanyň molekulasyň deňagramly geometriki konfigurasiýasy simmetriýanyň C_3 we $\sigma \perp C_3$ elementlerini görkezýär.

Bu molekulanyň dipol momenti 0-la deň



17-nji surat. 1,2-dihloretanyň molekulasyňyň (a) – trans we goş – konfigurasiýasy (b) deňagramly momenti

Molekula elektrik meýdançada ýerleşdirelende, onuň ýadronyň ortaça konfigurasiýasy we ýadrolaryň daşyndaky giňişlikde otrisatel zaryadlaryň ýerleşmegi üýtgeýär. Molekulanyň polýar bolmagy diýmek şol molekulada dipol momenti ýüze çykýar diýmek:

$$\mu = qe$$

e- polýarlaşmanyň we otrisatel zaryadlaryň merkezleriniň arasyndaky uzaklyk; q- şol zaryadlaryň ululygy.

Molekulanyň polýarlaşmagy bilen walent elektron jübütleri bir atoma tarap has süýşirilen bolýarlar, we dipol momenti μ has uly bolýar. Eger-de molekulanyň elektrik assimetriýasy pes bolsa, onda dipol momenti (μ) hem kiçi bolýar. Dipol momentler eksperimental usullar arkaly kesgittenilýär ýagny dürli temperaturada maddalaryň dielektrik geçirijiligi ölçemek arkaly.

Kondensatoryň üsti bilen emele gelyän daşky elektrik meýdança maddany ýerleşdiremizde, şol kondensatoryň sygymy ϵ esse gezek ýokarlanýar, ýagny

$\epsilon = C/C_0$ C_0 kondensatoryň wakuumdaky sygymy.

C- kondensatoryň madda bilen sygymy

ϵ - maddanyň dielektrik geçirijiligi.

Elektrik meýdançanyň güýjiniň peselmegi netijesinde sygymyň ýokarlanmagy maddanyň molekulalarynyň diňe bir dipol momentiniň barlygy bilen emele gelenok. Bu ýagdaý maddanyň molekulalarynyň elektrik meýdançanyň täsiri esasynda deformirlenmegi bilen hem ýüze çykýar.

$$\mu_{ind} = qe$$

indusirlenen dipol momentiniň ululygy güýjenme ukyplylygyna bagly bolup durýar: $\mu = \alpha E + \beta E^2 + \dots$

α - polýarlaşma ukybynyň hemişeligi ýada molekulanyň polýarlaşma ukbyby.

β - beýlekiler – giperpolýarlaşma ukyplary güýçli bolmadyk meýdançalarda indusirlenen dipol momenti meýdançanyň güýjenme ukyplylygyna bagly:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E$$

Polýarlaşma ukybynyň ölçegi- göwrümiň ölçegi:

$$\alpha = \frac{[\mu_{\text{ind}}]}{[E]} = \frac{\text{zaryad} * \text{uzynlyk}}{\text{zarad} / (\text{uzynlyk})^2} = \text{gowrum}$$

Molekulalaryň polýarlaşma ukybynyň ululygy 1 A³ derejesine barabar (1 A³ = 10⁻³⁰ m³)

Bölejiginiň deformirlenmegi bilen baglanşykly polýarlaşma ukybyna deformasion polýarlaşma ukyby diýilýär. Ol hem elektron dykzylyklaryň we ýadrolaryň öňki ýagdaýlaryndan süýsmegi bilen häsiýetlendirilýär we NO₂, OH we ş.m. atom toparlarynyň süýsmegi bilen häsiýetlendirilýär:

$\alpha_d = \alpha_{\text{el}} + \alpha_a$ bu ýerde α_{el} – elektron polýarlaşma ukyby

α_a – atom polýarlaşma ukyby.

Molekula r-radiusly geçiriji sfera hökmünde alsak, onda elektron polýarlaşma ukyby molekulanyň radiusynyň kubyna deň diýip görkezmek bolýar:

$\alpha_{\text{el}} = r^3$ Şeýlelikde molekulanyň göwrümi

$$4/3\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \alpha_{\text{el}} \quad (6)$$

Molekulanyň düzüminde elektronlaryň köp bolmagy onuň göwrüminiň ulalmagyna getirýär, we polýarlaşma ukyby ýokarlanýar. Tejribede molekulanyň elektron polýarlaşma ukybynyň additiw häsiýeti ýüze çykýar (additiw latınça – goşulýan). Additiwlik diýmek fiziki obýektiň ululygy onuň bölekleriniň ululyklarynyň jeminden düzülmeklik. Molekulanyň elektron polýarlaşma ukyby takmynan onuň atomlarynyň ýada ionlarynyň polýarlaşma ukybynyň jemine deň. Elektron (we atom) polýarlaşma ähli molekulalara mahsus. Elektron polýarlaşma ukyby molýar refraksiýa (R) arkaly kesgitlenilýär.

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha_{el} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = R \quad (7)$$

Bu ýerde n- maddanyň döwürleme görkezijisi

d- dykzlygy,

M- molekulýar agramy.

Klassiki nazary esaslarynda molekulanyň dipol momentiniň elektrik meýdança ýerleşdirilende üýtgemegi:

$\mu + \Delta\mu$ görnüşinde ýazylyar (1) güýjenme ukyby meýdançanyň güýjenme ukyplylygy E uly bolmadyk ýagdaýda E-niň we dipol momentiniň meýdançadaky üýtgemegi $\Delta\mu$ -my koordinatlaryň ulgamlarynyň oklaryna proeksiýalaryçyzykly baglanşykda bolýarlar.

$$\Delta\mu = d_{xx} E_x + d_{xz} E_z \quad (8)$$

$$\Delta\mu = d_{yx} E_x + d_{yy} E_y + d_{yz} E_z \quad (9)$$

$$\Delta\mu = d_{zx} E_x + d_{zy} E_y + d_{zz} E_z$$

$$d_{xx} \quad d_{xy} \quad d_{xz}$$

$$d_{yx} \quad d_{yy} \quad d_{yz}$$

$$d_{zx} \quad d_{zy} \quad d_{zz}$$

Şeýle görnüşli jetwele molekulanyň polýarlaşma ukybynyň tenzory diýilýär. Molekulanyň polýarlaşma ukyby esasy diagonal boýunça simmetrik bolýar:

$$d_{yx} = d_{xy}, \quad d_{zx} = d_{xz}, \quad d_{zy} = d_{yz}$$

ýagny 6 sany elementler bilen kesgitlenilýär:

$$d_{xx}; d_{yy}; d_{zz}; d_{xy}; d_{xz}; d_{yz}$$

Molekulalaryň ýadrolarynyň deňagramly konfigurasiýasyna görä koordinatlaryň ulgamlarynyň ýörite alnan ugurlarynda esasy diagonalda ýerleşmeýän tenzoryň elementleri nola öwürülýarler. Koordinatlaryň ulgamlaryna şeýle ulgamyna molekulanyň polýarlaşma ukybynyň esasy oklarynyň ulgamy diýilýär (OXYZ).

2. Molekulanyň polýarlaşma ukyplylygynyň ellipsoidini kesgitlemek üçin ($\Delta\mu$) meýdançanyň täsiri esasynda dipol momentiniň üýtgemeginiň ($\Delta\mu$) wektorlaryna seredip geçmeli we

molekulanyň polýarlaşma ukybynyň esasy oklarynyň ugruna görä erkana üýtgeýän güýjenme ukybynyň jemini bire deň diýip almaly.

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 = 1$$

$$\frac{\Delta\mu_x^2}{2} + \frac{\Delta\mu_y^2}{\alpha_{YX}^2} + \frac{\Delta\mu_z^2}{\alpha_{ZZ}^2} = 1 \quad (10)$$

Meýdançanyň ugry güýjenme ukybyň ugruna üýtgände $\Delta\mu$ we wektorynyň uýy α_{XX} , α_{YY} , α_{ZZ} ýarymokly elipsoidi çyzýar. Oňa molekulanyň polýarlaşma ukybynyň elipsoidi diýilýär, esasy oklary degişli.

Şeýle deňlemede oklaryň esasy ulgamynyň aýratynlyklary bar: 1) egerde meýdançanyň güýjenme ukyby esasy oklaryň haýsyda bolsa biriniň boýuna ugrukdyrylan bolsa, onda meýdançanyň täsirinde dipol momentiniň üýtgemegi ($\Delta\mu$) şol okyň ugruna ugrukdyrylan we E bilen ugry gabat gelýär:

$$\Delta\mu = \lambda E \quad \lambda = \alpha_{XX} \text{ ýa } \alpha_{YY} \text{ ýa } \alpha_{ZZ}$$

Egerde koordinat oklaryň ulgamy molekulanyň polýarlaşma ukybynyň esasy oklary bilen gabat gelmese, onda molekulanyň deformirlenmesiniň energiýasy.

$$W_2 =$$

$$\frac{1}{2} (d_{XX} E_x^2 + \alpha_{YY} E_y^2 + 2\alpha_{XY} E_x E_y + 2d_{XZ} E_x E_z + 2\alpha_{YZ} E_y E_z)$$

Polýarlaşma ukybyň elipsoidi bolsa şeýle bolar

$$b_{XX} \Delta\mu_x^2 + b_{YY} \Delta\mu_y^2 + b_{ZZ} \Delta\mu_z^2 + 2b_{XY} \Delta\mu_x \Delta\mu_y + 2b_{XZ} \Delta\mu_x \Delta\mu_z + 2b_{YZ} \Delta\mu_y \Delta\mu_z = 1 \quad (11)$$

b_{fg} koeffisiýentler ($f, g = x, y, z$) polýarlaşma ukybynyň tenzorynyň örän çylşyrymly α_{fg} elementleriň funksiýalary.

Egerde molekulanyň ýadrolarynyň konfigurasiýasynyň simmetriýasynyň elementleri ýüze çykanda, onda esasy oklaryň ugry we elipsoidiň görnüşü simmetriýanyň elementlerine belli bir gatnaşykda bolýarlar.

Egerde molekulalaryň simmetriýa oky bolan ýagdaýda, şol simmetriýanyň oky elipsoidiň esasy oklarynyň biri bolup durýandyr. Egerde molekulada tekizlik ýüze çyksa, onda esasy oklaryň biri şol

tekizlige perpendikulýardyr, beýleki ikisi bolsa şol tekizlikde ýerleşýarler.

Belli bir gurluşly molekulalarda düzülen buggörnüşli maddanyň esasy elektrik häsiýetnamalarynyň biri onuň dielektrik geçijiligi (ϵ) bolup durýandyr. Maddanyň makroskopiki häsiýetnamasyndan – dielektriki geçijiligi (ϵ) bir tarapdan, aýratyn molekulalaryň mikroskopiki häsiýetnamalary bolan – polýarlaşma ukyplylygyny we dipol momentiniň (μ) arasynda belli bir baglanşygy ýüze çykaryp bolýar.

Maddany birgörnüşli elektrik meýdança (meselem tekiz kondensatoryň meýdançasyna) ýerleşdiremizde tutuş maddanyň (dielektriki hökmünde) we onuň aýratyn molekulalaryň ýagdaýlarynyň üýtgemegine synlalyň. Egerde tekiz kondensatorda meýdançanyň güýjenme ukyby dielektrigiň (ýagny öwrenilýän maddanyň buglary) ýerleşdirilmedik ýagdaýynda E bolan bolsa, onda dielektrik tekiz kondensatoryň meýdançasyna ýerleşdirilen ýagdaýda ýjenme ukybynyň üýtgemesi $E' = \epsilon E$ esse pes bolar:

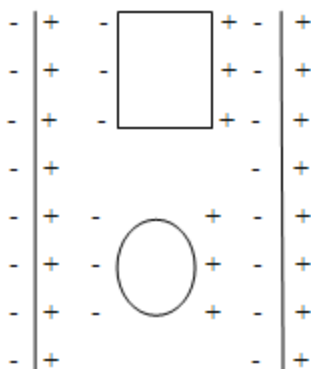
$$E' = \frac{E}{\epsilon} \quad \text{ýada} \quad E = \epsilon E' \quad (12)$$

Bu ýagdaýda dielektrigiň polýarlaşmagy bolup geçýär, ýagny artykmaç zarýadlaň emele gelýär. Şol zarýadlaryň dykzylygyny P diýip belläli.

Meýdançada dielektrigiň polýarlaşmasy 2 sany sebäpler bilen düşündirilýär:

1. Madda meýdança ýerleşdirilende her molekulasynda dipol momenti döreýär ($\Delta\mu$), onuň urgy meýdançanyň ugry boýunça ugrukdyrylan bolýar. Bu bolsa her molekulanyň ýadrolarynyň ortaça meýdançanyň ugruna süýsmegine getirýär, elektron dykzylyk bolsa – meýdana garşy süýşýär. Netijede, dipollaryň položitel uçlary kondensatoryň otrisatel zarýadlanan plastinasyna ugrukdyrylan bolýar (“-“ uçlar uçlar – kondeus “+” bölegine)

2. Belli bir dipol momentli molekula meýdança ýerleşdirilende molekulalar meýdançanyň ugryna görä orientirlenen bolýarlar we olaryň ortaça dipol momentiniň ugry meýdançanyňky ýaly bolýar.



23-nji surat.

Elektrik meýdançada dielektrigiň polýarlaşmasy.

Şeýle iki effektler dielektrigiň bir böleginiň, ýagny kondensatoryň otirisatel zarýadlanan plastinasyna öwrülen tarapyny položitel zarýadlandyrýar (zarýadyň ýüzleý dykyzlygy $+P$), beýleki tarapyny bolsa zarýadyň $-P$ ýüzleý dykyzlygy bilen otirisatel; we zarýadyň ýüzleý dykyzlygy P iki bölekden goşulýar:

$$P = P_i + P_0 \quad (13)$$

belli bir ugra ugrykdymak

(oriýentologiya)

P_i – $\Delta\mu$ dipol momentiniň ýüze çykmagy bilen emele gelýän zarýadyň ýüzleý dykyzlygy.

P_0 – molekulalaryň dipol momentleriniň orientirlenmegi netijesinde emele gelýän zarýadyň ýüzleý dykyzlygy.

Dielektrikde kub görnüşli elementini $\Delta l = 1$ bölsek, kubyň bir tarapynda $+P$ zarýad indusirlenen bolýar, beýleki tarapynda $-P$ ýüzleý dykyzlykly zarýad indusirlenen bolýar:

$$\mu_1 = P \Delta l = P \quad (14)$$

bir tarapdan P -zarýadlaryň ýüzleý dykyzlygyny aňladýar, beýleki bir tarapdan dielektrigiň göwrüminiň dipol momentini.

Dielektrikdäki meýdançanyň güýjeme ukyby E' ulanyp kondensatoryň q ukyby E we ýüzleý dykyzlygy arkaly ýazyp bolýar:

$$E = E - 4\pi P \quad (15)$$

Bärík $E = \varepsilon E'$ goýsak

$$E = \frac{4\pi}{\varepsilon - 1} P \quad (16)$$

indi dielektrigiň aýratyn molekulalaryna seredeliň, we olara täsir edýän meýdançany. Meýdançanyň güýjeme ukybyny kesgitlemek üçin dielektrikde belli bir göwrümi bölüp alalyň (sfera görnüşinde). Sferanyň bir tarapa “+” z, beýleki “-“ z sferanyň içindäki bir molekula täsir edýän meýdançanyň güýjenme ukyby E_{ef} aşakdaky Lorensiň formulasy bilen kesgitlenilýär:

$$E_{ef} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (17)$$

(5) we (6) deňlemelerden:

$$E_{ef} = E + \frac{4\pi}{3} P = \left(\frac{4\pi}{\varepsilon - 1} + \frac{4\pi}{3} \right) P \quad (18)$$

ýada,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} E_{ef} = \frac{4\pi}{3} P \quad (19)$$

$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3KT} \right)$

Polýar däl molekulalar üçin, ýagny olaryň dipol momenti: $\mu = 0$ deň:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha$$

7. Molekulanyň magnit momenti we magnit kabuledijiligi

Molekulalar magnit meýdança ýerleşdirilende emele gelyän hadysalar magnit häsiýetleri kesgitleýärler we olar molekulýar spektrleriň ýuwka we aşýuwka görnüşinde ýüze çykýarlar. Molekulalaryň magnit häsiýetlerini öwrenmekligiň wajyp eksperimental usullary maddanyň molekulalaryna hemişelik we üýtgeýän daşky magnit meýdançanyň göni täsiri bilen baglanşyklydyr.

Gaz halyndaky maddalaryň we suwuklyklaryň molekulalarynyň ýa-da suwuk erginlerdäki erän maddanyň molekulalaryna serediler. Şeýle şertlerde maddanyň aýratyn molekulalarynyň magnit häsiýetleri has doly ýüze çykýarlar.

Molekulanyň magnit alamatlary esasy 2 sany parametrler bilen häsietlendirilýärler magnit momentiň wektory μ we magnit kabuledijiligi X bilen.

Molekula zaryadlanan bölejiklerden ýadrolardan we elektronlardan düzülen ulgamdyr. Elektronlar we ýadrolaryň käbir hillerinde öz hususy noldan tapawutly magnit momenti bardyr.

Şonuň üçin bu ulgamyň momenti aýratyn bölejikleriň (ýadrolaryň, elektronlaryň) momentleriniň wektor goşulmasynda düzülýär, ikinjiden bolsa, zaryadlanan bölejikleriň orbital hereketinden ýada zaryadlanan bölejikleriň ulgamlaryndan aýlanmasyndan emele gelyän momentlerinden düzülýändir. Ýadrolaryň magnit momentinden (1000 esse) pes. Mundan başgada, molekulada ýadrolaryň magnit momentleriniň wektorlarynyň baglanşygy pes bolansoň ol gowşak magnit meýdançada ýeňillik bilen bozulýar. Şonuň üçin ýadrolaryň magnit momenti hasaba alynmaýar.

Molekulanyň magnit momenti esasan elektronlaryň hereketleriniň mukdarynyň orbital we spin momentleri bilen şertlenen. Egerde öwrenilýän ýagdaýda orbital we spin momentleri 0 deň bolsa, onda molekulanyň aýlanmagy bilen şertlenen kiçiräk magnit momenti ýüze çykýar. Şol aýlanma bilen şertlenen (orbital we spin momentleriň bolmadyk ýagdaýynda) moment aşakdaky görnüşde ýazylýar:

$$\mu = g_m \frac{eh}{4\pi m_p C \sqrt{j(j+1)}} = g_r \mu_{on} \sqrt{j(j+1)}$$

(1)

g_r – Landeniň faktory – birlige deň san

j – aýlanma kwan sany

m_p – protonyň massasy

μ_{on} – ýadro magnetony

$$\mu_{on} = \frac{eh}{4\pi m_p C} \approx 5.05 * 10^{-24} \text{ erg / ersted}$$

(2)

Egerde orbital momenti o deň bolsa, onda molekulanyň momenti şeýle kesgitlenilýär:

$$\mu = g_m \frac{eh}{4\pi m_e C} = \sqrt{S(S+1)} = 2\mu_0 \sqrt{S(S+1)}$$

(3)

S – elektronlaryň doly spininiň kwant sany

μ_0 – Boryň magnetony:

$$\mu = g_m \frac{eh}{4\pi m_e C} \approx 9.27 * 10^{-21} \text{ erg / ersted}$$

(4)

Egerde elektronlaryň orbital momenti 0-dan tapawutly bolsa, spin momenti = 0, onda molekulanyň magnit momenti elektronlaryň orbital momenti bilen kesgitlenilýär. $\Lambda = |M_L|$ orbital momentiniň proeksiýasynyň kwant sany molekulalaryň elektron ýagdaýlary şol (Λ) san boýunça synplaşýar.

$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ sanlar aşakdaky simwollar bilen bellenilýärler:

$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma \dots$

Meslem, çyzykly molekulalaryň Π, Δ we ş.m. elektron ýagdaýlary üçin magnit momenti şeýle kesgitlenilýär:

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m_e C} \Lambda = \mu_{on} \Lambda \quad (5)$$

hemde ol ýadroara oky boýunça ugrykdyrylandyr. (Λ –

lyambda, Σ – sigma, Δ – delta, Φ – fi, Γ – gamma, Π – pi).

Egerde seredilýän ýagdaýda elektronlaryň hem orbital hem spin momentleri 0-dan tapawutlu bolsa, onda molekulanyň magnit momenti şolaryň jemi bilen kesgitlenilýär. Çyzykly molekulanyň sada ýagdaýynda spiniň wektory ýadroara oky bilen güýçli baglanşan bolanda molekulanyň magnit momenti şeýle kesgitlenilýär:

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m_e C} (\Lambda + 2\Sigma) = \mu_0 (\Lambda + 2\Sigma)$$

(6)

we ýadrorara oky boýunça ugrukdyrylandyr.

Şeýlelikde, diňe $S \neq 0$, (elektronlaryň doly spininiň kwant sany) ýagny multiplet ýagdaýlarda (duplet, triplet, kwartet we ş.m.) ýda orbital momenti 0-la deň bolmadyk ýagdaýda molekulalaryň derjesi boýunça Boryň magnetonynyň ulylygyna deň bolýandyr. (1) deňleme bilen kesgitlenilýän magnit momentler (3) we (5) deňlemeler boýunça kesgitlenilýär momentlerden 1000 esse pesdir, sebäbi ýadro magnetony μ_{on} 1000 esse Boryň magnetonyndan μ_0 pesdir.

Molekulada elektron sany täk bolanda kwant sany S hemişe 0-dan tapawutlydyr. Şeýle ýagdaýly molekulalarda hemişe azkem magnit momenti bardyr. Elektron sany jübüt bolan molekulalarda ($S=0$) orbital elektron momenti 0-la deň – magnit momenti ýok. Triplet oýandyrylan elektron ýagdaýlarda elektronlaryň jübüt sany bolan molekulalarda azkem magnit momenti bardyr.

2. Makrojisim magnit meýdança ýerleşdirilende onda magnit momenti döreýär. Egerde şol jisim deňderejeli magnit meýdançada erkin ugryny üýtgedip bilýän bolsa, onda ol indusirlenen momentiniň wektoryny magnit meýdançanyň ugruna tarap öwürýär, ýagny magnit momenti uly bolýar. Egerde jisim magnit meýdançanyň ugryna garşy momentiniň wektory ugrukdyrylan bolsa, onda ony magnit momenti absolut ululygy boýunça kiçi bolýar. I ýagdaýda jisime paramagnitli jisim diýilýär, II ýagdaýda – diamagnitli diýilýär.

Makroskopiki jisimlerdeki bu atlandyryş molekula hem geçirilýär. Molekulanyň magnit momenti magnit meýdançada

orientirlenende absolut ululygy boýunça iň uly bolsa ol molekula paramagnit molekula diýilýär. Molekula diamagnitli bolanda onuň magnit momenti absolut ululygy boýunça iň kiçi bolýar we momentniň ugry magnit meýdançanyň ugryna garşy ugrykdyrylýarlar. I we II ýagdaýlardaky magnit meýdançalardaky ugrykdyrylan momentiniň ($\Delta\mu$) güýjenmesi uly dälär wemeýdançanyň güýjenmesine H proporsionaldyr:

$$\Delta\mu = x_{ff} H \quad (7)$$

x_{ff} – $\Delta\mu$ – nyň we H arasyndaky proporsionallyk koefisienti.
 $x_{ff} > 0$ – paramagnitli molekulalar üçin, $x_{ff} < 0$ – diamagnitli molekulalar üçin.

Magnit kabuledijiligiň tenzory

Molekulalaryň magnit meýdança gabat erkin öwrümünde indusirlenen momentniň ($\Delta\mu$) we meýdançanyň güýjenmesi y (H) şekilleriniň arasynda tenzor baglansygy emele gelýär:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_x &= x_{xx}H_x + x_{xy}H_y + x_{xz}H_z \\ \Delta\mu_y &= x_{yx}H_x + x_{yy}H_y + x_{yz}H_z \\ \Delta\mu_z &= x_{zx}H_x + x_{zy}H_y + x_{zz}H_z \end{aligned} \quad (8)$$

O'xyz oklar magnit kabuledijileriň esasy oklary diýip atlandyrylýarlar. Şol oklaryň ulgamlarynda (8) deňlemäni täze görmüşinde ýazyp bolýar:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_x &= x_{xx}H_x \\ \Delta\mu_y &= x_{yy}H_y \\ \Delta\mu_z &= x_{zz}H_z \end{aligned} \quad (9)$$

molekulanyň ortaça magnit kabuledijiligi diýip aşakdaky ululyga aýdylýar: $x = \frac{1}{3} (x_{xx} + x_{yy} + x_{zz}) = \frac{1}{3} (x_{xx} + x_{yy} + x_{zz})$

(10)

we x molekula görä koordinat oklaryň dürli ugurlarynda üýtgänok.

Egerde molekulanyň magnit meýdançanyň güýjenme

wektoryna H görə mümkün bolan ugrlary (orientasiýalary) deň mümkinçilikli bolan ýagdaýda momentiň ortaça hasaby

$$\Delta\mu = xH \quad (11)$$

3. **Molekulanyň energiýasy.** Azkem momenti μ momenti bolan molekula magnit meýdança ýerleşdirilenden goşmaça momenti ($\Delta\mu$) döreýär, we onuň umumy meýdançadaky momenti $\mu + \Delta\mu$. Meýdançanyň güýjenmesi ýokarlananda $H + dH$ energiýasy hem dw ululygy ýokarlanýar:

$$dw = -[(\mu + \Delta\mu)dH] = -(\mu dH) - (\Delta\mu dH) \quad (12)$$

μ , $\Delta\mu$ we H magnit kabuledijiligi esasy oklaryna bolan şekilinden görkezsek:

$$w = w_1 + w_2 \quad (13)$$

$$w_1 = -(\mu H) = -(\mu_x H_x + \mu_y H_y + \mu_z H_z) \quad (14)$$

magnit meýdançadaky hemişelik magnit momenti μ molekulanyň energiýasy

$$w_z = -\frac{1}{2}(x_{xx}H_x^2 + x_{yy}H_y^2 + x_{zz}H_z^2) \quad (15)$$

magnit meýdançadaky molekulanyň deformirlenme energiýasy. Egerde molekulanyň magnit momenti ýüze çyksa, onda w_1 epesli w_2 uly.

Magnit kabulediji ellipsoidi. w_2 başga görnüşde ýazyp bolýar

$$w_2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\mu_x^2}{x_{xx}} + \frac{\Delta\mu_y^2}{x_{yy}} + \frac{\Delta\mu_z^2}{x_{zz}}\right) \quad (16)$$

Egerde $w_2 = \text{const} = C$ (diamagnit molekulada $C > 0$) onda (15) we (16) deňlemelerden:

$$2w_2 = 2C = (-x_{xx}H_x^2 - x_{yy}H_y^2 - x_{zz}H_z^2) = -\frac{\Delta\mu_x^2}{-x_{xx}} + \frac{\Delta\mu_y^2}{-x_{yy}} + \frac{\Delta\mu_z^2}{-x_{zz}} \quad (17)$$

Şu deňlemeden çykýan netijeler:

1) meýdançanyň güýjenmesini ululygy we ugry boýunça esasy oklara görä ($O'xyz$) üýtgedilse we deformirlenme energiýasy bir ýagdaýda saklanylsa (w_2) onda güýjenme wektorynyň uýy H

ellipsoidi çyzýär, onuň ýarym oklary $\frac{1}{\sqrt{-x_{xx}}}$, $\frac{1}{\sqrt{-x_{yy}}}$, $\frac{1}{\sqrt{-x_{zz}}}$

sanlara proporsionaldyr

2) egerde güýjenmäni üýtgedemizde molekulanyň deformirlenme energiýasy w_2 üýtgemese, onda molekulanyň magnit momentiniň ($\Delta\mu$) O`xyz ulgamynyň koordinatlarynyň başyndan belläp başlasak ýarym oklary $\sqrt{-x_{xx}}$, $\sqrt{-x_{yy}}$, $\sqrt{-x_{zz}}$ proporsional bolan ellipsoidi çyzýär. Ellipsoid (17) molekulanyň magnit kabuledijiliginiň ellipsoididir. Magnit kabuledijiligiň esasy oklary ellipsoidiň hem esasy oklarydyr.

Egerde molekula simmetriýasynyň elementlerini saklaýan bolsa, onda şol ýagdaýlardada magnit kabuledijiligiň ellipsoidi üýtgemeýär, ol öz – özüne geçýär.

Magnit momentiniň ölçegleri

$$[\mu] = \frac{[w_1]}{[H]}$$

CGCƏ ulgamda w_1 ölçegi $\alpha^2 \text{ MT}^{-2}$, H ölçegi $\alpha^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1}$,

onda μ : $[\mu] = \alpha^{\frac{5}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1}$

Egerde energiýa ergde ölçenýän bolsa, meýdançanyň güýjenmesi bolsa erstedda, onda magnit momentiniň ölçegi erg/ersted. (II) deňlemede x ölçgi $\Delta\mu$ we H ölçegleri bilen kesgitlenilýär:

$$[x] = \frac{[\Delta\mu]}{[H]}$$

CGCƏ ulgamda x ölçegi: $[x] = \alpha^3$

x ölçeg birligi CGCƏ ulgamda sm^3

$$\left(\left[x = \frac{\text{erg}}{\text{ersted} * \text{ersted}} = \frac{\text{erg}}{\text{ersted}^2} = \text{sm}^3 \right] \right)$$

1. Ýadrolaryň we elektronlaryň magnit momenti. Magnit meýdandaky ýadrolaryň we elektronlaryň ýagdaýy.
2. Elektron paramagnit (spin) rezonansynyň (EPR) şerti. Erkin radikallar we beýleki paramagnit bölejikler we merkezler. g – Faktor.
3. Energiýanyň zeýemanyň derejeli. Spin-spin täsirleşmesi we ÝaMR-ıň ýuka strukturasy. Multipletlilik, spin-spin täsirleşmäniň hemişelikleri. Ýadro – magnit rezonansynyň (ÝaMR) şerti.

1. Molekulanyň başlangyç ýagdaýyna baglylykda magnit meýdançanyň molekulanyň energiýasyna täsiriniň üç ýagdaýlaryny ýüze çykaryp bolýandyr:

1. Başlangyç ýagdaýda molekulanyň elektron hereket mukdarynyň noldan tapawutly orbital we spin momentleri bardyr.

2. Başlangyç ýagdaýda molekulada hereket mukdarynyň noldan tapawutly diňe spin momenti bardyr.

3. Başlangyç ýagdaýda molekulada noldan tapawutly orbital we spin momentleri ýüze çykmaýar, diňe molekulanyň aýlanma ýagdaýy bilen baglanşykly hereket mukdarynyň momenti ýüze çykýar.

Köpatomly molekulalaryň uly bölegi (şol sandada erkin radikallar) esasy ýagdaýlarda elektron orbital momentleri ýok, emma olaryň käbiriniň (ýagny tak elektron sanly molekulalaryň) noldan tapawutly hereket mukdarynyň spin momenti bardyr. Jübüt elektron sanly molekulalaryň köpüsinde esasy ýagdaýlarda nola deň bolan spin momenti bardyr, ýöne O_2 , S_2 , SO_2 , OSe we beýlekilerde noldan tapawutly spin momentleri bardyr.

Magnit meýdançanyň molekulanyň energiýasyna bolan täsirine serdeliň. Bu ýerde ýadrolaryň magnit momentleri hasaba alananok.

Birinji ýagdaýda – ikiatomly ýada çyzykly köpatomly molekula. Bu molekulalaryň elektronlarynyň orbital momentleri (\hat{L}) we spin momentleri (S) noldan tapawutly we ýadrolaryň çyzygy bilen berk baglanşan:

$$\alpha = \alpha^0 \sqrt{\alpha(\alpha + 1)} \quad (1)$$

$$S = S^0 \sqrt{S(S + 1)} \quad (2)$$

Her bir orbital we spin momentlerine magnit momenti gabat gelýär:

$$\mu_{\alpha} = -\mu_0 \alpha \quad (3)$$

$$\mu_S = -2 \mu_0 S \quad (4)$$

μ_0 – Boryň magnetony.

Magnit meýdançadaky molekularyň energiýasy aşakdaky deňleme boýunça kesgitlenilýär:

$$E = E_0 + w = E_0 - (\mu_L H) - (\mu_S H) \quad (5)$$

E_0 – magnit meýdançanyň bolmadyk ýagdaýdaky molekularyň energiýasy.

Gowşak magnit meýdançada orbital (α) we spin (S) momentleriniň wektorlarynyň, molekularyň aýlanma ýagdaýy bilen baglanşan hereket mukdarynyň momentiniň wektory (O) we hereket mukdarynyň doly momentiniň wektorynyň (J) hereketleri surat arkaly şeýle görkezip bolar ýadrolaryň çyzygy bilen berk baglanşan α we S wektorlary ýadrolaryň çyzygyna bolan şekilleri Λ we Σ wektorlar bilen görkezilendir.

Λ we Σ goşulup, absolýut ululygy Ω $|\Lambda + \Sigma|$ moduline deň bolýar.

Ýadrolaryň çyzygy we hereket mukdarynyň momentiniň wektory O_J – wektoryň daşynda hereket edip aýlawly konusgörnüşli ýüzleýligi emele getirýärler. Bu hadysa presessiya diýilýär (öňdäki hereket – praecessio).

J wektory O_z okuň daşynda hereket edýär. Şol okuň ugry boýunça bolsa meýdançanyň güýjenme wektory H ugrykdyrylan.

Netijede, meýdançanyň molekularyň energiýasy:

$$E = E_0 + \frac{\mu_0 (\Lambda + 2\Sigma) \Omega M H}{j(j+1)}$$

$$M = -j, -(j-1), \dots, +(j-1), +j.$$

2. Magnit meýdançadaky molekullarda şöhlenmäniň saçma (ýaýratma) ýda sňdirmе bilen baglanykly zeýeman komponentleriň we goşmaça derejeleriň ýüka strukturalarynyň arasynda geçişler mümkindir.

Molekullarda hereket mukdarynyň elektron momentiniň bolmagy esasynda zeýeman komponentleriň arasyndaky geçişlere jogap berýän sňdirmä **elektron paramagnit rezonansy diýilýär**. Şeýle geçişler üçin goňsy zeýeman goşmaça derejeleriň energiýa tapawudy $\mu_0 H$, $\mu_0 \approx 9 \cdot 10^{-21}$ erg/ersted barabardyr.

Meýdançanyň güýjenmesi – 50000 ersteda baranda 6 zeýeman bölünmesi $\sim 45 \cdot 10^{-18}$ erg deň bolar, bu bolsa 0.23 sm^{-1} , düşýän şöhlenmäniň sňdirilmesiniň ýygylgy $\sim 7000 \text{ Mgs}$ we tolkunuň uzynlygy $\lambda = 4.3 \text{ sm}$ deňdir. Ýagny bu spektriň mikrotolkun çägene degişli.

Molekularyň ýadrolarynyň spiniň barlygy bilen şertlendirilen energiň zeýeman goşmaça derejeleriniň arasyndaky geçişlere jogap berýän sňdirilmä **ýadromagnit rezonansy diýilýär** (ÝMR). Şol derejeleriň energiýa tapawudy $\sim 5 \cdot 10$ erg/ersted deň bolýar. ($\mu_{on} H$, μ_{on} – ýadro magnetony).

$H \sim 5000 \text{ Э}$ deň bolanda goşmaça goňsy derejeleriň energiýa tapawudy $\sim 25 \cdot 10^{-21}$ erg barabar bolýar, bu bolsa $\sim 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ sm}^{-1}$. Şöhlenmäniň sňdirmesiniň ýygylgy $\sim 3.8 \text{ Mgs}$, tolkunyň uzynlygy $\sim 8 \text{ m}$, elektromagnit şöhlenmäniň spektriň radioýygylgy diapazonyna gabat gelýär.

EPR – iň spektrleriniň gurluşy. Maddanyň spektrni almak üçin ony mydamalyk güýjenmeli magnit meýdança ýerleşdirýäris. Magnit meýdançada paramagnit molekulalaryň (ýada ionlaryň) ýagdaýlary energiýa boýunça tapawutly bolup bilýärler.

Şol giňişlikde mydamalyk güýjenmeli meýdançadan başga birinji meýdança ugry boýunça \perp ikinji magnit meýdançany döredýärler. Durnuksyz meýdançanyň üýtgemeginiň ýygylgy v.

Egerde v aşakdaky şerti kanagatlandyrýan bolsa:

$$\nu = \frac{E' - E''}{h}$$

(E' , E'' - zeýeman goşmaça derejeleriniň energiýa tapawudy). onda ν^* ýygylgy bilen energiýa siňdirilýär.

Durnuksyz magnit meýdança esasy meýdança ugry boýunça \perp bolanda z derejelerinde geçiş düzgünleri şeýle:

1. Molekulada hem elektron (orbit. we spin.) we ýadro (molekulanyň aýlanmasy bilen baglanyşykly momentleri bolan ýagdaýda hereket mukdarynyň doly momentiniň şekiliniň kwant sany M_j birlige üýtgäp bilen ýagdaýda geçişlere rugsat berilýär.

$$\Delta H_j = \pm 1$$

2. Egerde molekulanyň diňe spin elektron momenti bar bolanda onda

$$\Delta M_s = \pm 1 \text{ deň bolan geçişlere rugsat berilýär.}$$

3. Ýagdaýda molekulalaryň käbir ýadrolarynda 0-dan tapawutly spin ýüze çykanda spiniň şekiliniň kwant sanynyň saýlama düzgüni göz önüne tutmaly:

$$\Delta M_i = 0$$

EPR spektrleriň ulanyş ýollary:

1. Paramagnit ýagdaýdaky molekulalaryň kesgitlemek. Şeýle ýagdaýlardaky molekulalara EPR spektrler örän ýokary duýujylykly bolýarlar. $\sim 5\text{mg}$ – ly maddalaryň nusgasynda 10^{11} – 10^{12} paramagnit molekulalary ýüze çykýar.
2. Molekulanyň ýadrosynyň daşyndaky spin dykzlygynyň ýerleşşi barada maglumatlary almak. EPR spektrleriň has ýuka strukturalaryny

ölçemekli ýadrolaryň daşyndaky hereket mukdarynyň spin momentiniň dykzlygy barada maglumat berýär.

3. EPR dürli maksatlar üçin ulanylyp bolýar, meselem, magnit meýdançanyň güýjenmesini ölçemek üçin, ýygylgyň etalonyny emele getirmek we beýlekiler.
4. Ýadrolaryň we elektronlaryň magnit momenti. Magnit meýdandaky ýadrolaryň we elektronlaryň ýagdaýy.
5. Elektron paramagnit (spin) rezonansynyň (EPR) şerti. Erkin radikallar we beýleki paramagnit bölekler we merkezler. g – Faktor.
6. Energiýanyň zeyemanyň derejeli. Spin-spin täsirlesmesi we ÝaMR-ıň ýuka strukturasy. Multipletlilik, spin-spin täsirleşmäniň hemişelikleri. Ýadro – magnit rezonansynyň (ÝaMR) şerti.

1. Molekulanyň başlangyç ýagdaýyna baglylykda magnit meýdançanyň molekulanyň energiýasyna täsiriniň üç ýagdaýlaryny ýüze çykaryp bolýandyr:

1. Başlangyç ýagdaýda molekulanyň elektron hereket mukdarynyň noldan tapawutly orbital we spin momentleri bardyr.

2. Başlangyç ýagdaýda molekulada hereket mukdarynyň noldan tapawutly diňe spin momenti bardyr.

3. Başlangyç ýagdaýda molekulada noldan tapawutly orbital we spin momentleri ýüze çykmaýar, diňe molekulanyň aýlanma ýagdaýy bilen baglanşykly hereket mukdarynyň momenti ýüze çykýar.

Köpatomly molekulalaryň uly bölegi (şol sandada erkin radikallar) esasy ýagdaýlarda elektron orbital momentleri ýok, emma olaryň käbiriniň (ýagny tak elektron sanly molekulalaryň) noldan tapawutly hereket mukdarynyň spin momenti bardyr. Jübüt elektron sanly molekulalaryň köpüsinde esasy ýagdaýlarda nola deň bolan spin momenti bardyr, ýöne O₂, S₂, SO₂, OSe we beýlekilerde noldan tapawutly spin momentleri bardyr.

Magnit meýdançanyň molekulanyň energiýasyna bolan täsirine serdeliň. Bu ýerde ýadrolaryň magnit momentleri hasaba alananok.

Birinji ýagdaýda – ikiatomly ýada çyzykly köpatomly molekula. Bu molekulalaryň elektronlarynyň orbital momentleri (α) we spin momentleri (S) noldan tapawutly we ýadrolaryň çyzygy bilen berk baglaňsan:

$$\alpha = \alpha^0 \sqrt{\alpha(\alpha + 1)} \quad (1)$$

$$S = S^0 \sqrt{S(S + 1)} \quad (2)$$

Her bir orbital we spin momentlerine magnit momenti gabat gelýär:

$$\mu_{\alpha} = -\mu_0 \alpha \quad (3)$$

$$\mu_S = -2 \mu_0 S \quad (4)$$

μ_0 – Boryň magnetony.

Magnit meýdançadakymolekulanyň energiýasy aşakdaky deňleme boýunça kesgittenilýär:

$$E = E_0 + w = E_0 - (\mu_L H) - (\mu_S H) \quad (5)$$

E_0 – magnit meýdançanyň bolmadyk ýagdaýdaky molekulanyň energiýasy.

Gowşak magnit meýdançada orbital (α) we spin (S) momentleriniň wektorlarynyň, molekulalaryň aýlanma ýagdaýy bilen baglaňsan hereket mukdarynyň momentiniň wektory (O) we hereket mukdarynyň doly momentiniň wektorynyň (J) hereketleri surat arkaly şeýle görkezip bolar ýadrolaryň çyzygy bilen berk baglaňsan α we S wektorlary ýadrolaryň

çyzygyna bolan şekilleri
 Λ we Σ wektorlar bilen
 görkezilendir.

Λ we Σ goşulup, absolýut ululygy $\Omega |\Lambda + \Sigma|$ moduline deň bolýar.

Ýadrolaryň çyzygy we hereket mukdarynyň momentiniň wektory $O J$ – wektoryň daşynda hereket edip aýlawly konusgörnüşli ýüzleýligi emele getirýärler. Bu hadysa presessiýa diýilýär (öndäki hereket – praecessio).

J wektory O_z okuň daşynda hereket edýär. Şol okuň ugry boýunça bolsa meýdançanyň güýjenme wektory H ugrykdyrylan.

Netijede, meýdançanyň molekulanyň energiýasy:

$$E = E_0 + \frac{\mu_0 (\Lambda + 2\Sigma) \Omega M H}{j(j+1)}$$

$$M = -j, -(j-1), \dots, +(j-1), +j.$$

2. Magnit meýdançadaky molekulalarda şöhlenmäniň saçma (ýaýratma) ýda siňdirmе bilen baglansykly zeýeman komponentleriň we goşmaça derejeleriň ýüka strukturalarynyň arasynda geçişler mümkindir.

Molekulalarda hereket mukdarynyň elektron momentiniň bolmagy esasynda zeýeman komponentleriň arasyndaky geçişlere jogap berýän siňdirmä **elektron paramagnit rezonansy diýilýär**. Şeýle geçişler üçin goňsy zeýeman goşmaça derejeleriň energiýa tapawudy $\mu_0 H$, $\mu_0 \approx 9 \cdot 10^{-21}$ erg/ersted barabardyr.

Meýdançanyň güýjenmesi – 50000 ersteda baranda 6 zeýeman bölünmesi $\sim 45 \cdot 10^{-18}$ erg deň bolar, bu bolsa 0.23 cm^{-1} , düşýän şöhlenmäniň siňdirilmesiniň ýygylgy $\sim 7000 \text{ Mgs}$ we tolkunuň uzynlygy $\lambda = 4.3 \text{ cm}$ deňdir. Ýagny bu spektriň mikrotolkun çägene degişli.

Molekulalaryň ýadrolarynyň spiniň barlygy bilen şertlendirilen energiň zeýeman goşmaça derejeleriniň arasyndaky geçişlere jogap berýän siňdirilmä **ýadromagnit rezonansy** diýilýär (ÝMR). Şol derejeleriň energiýa tapawudy $\sim 5 \cdot 10$ erg/ersted deň bolýar. ($\mu_{on} H$, μ_{on} – ýadro magnetony).

H ~5000 Э дең боланда гошмача гоңшы derejeleriň energiýa tapawudy $\sim 25 \cdot 10^{-21}$ erg barabar bolýar, bu bolsa $\sim 1.25 \cdot 10^{-4}$ sm⁻¹. Şöhlenmäniň siňdirmesiniň ýygylgy ~ 3.8 Mgs, tolkunýň uzynlygy ~ 8 m, elektromagnit şöhlenmäniň spektriň radioýygylgy diapazonyna gabat gelýär.

EPR – iň spektrleriniň gurluşy. Maddanyň spektrni almak üçin ony mydamalyk güýjenmeli magnit meýdança ýerleşdirýäris. Magnit meýdançada paramagnit molekulalaryň (ýada ionlaryň) ýagdaýlary energiýa boýunça tapawutly bolup bilýärlər.

Şol giňişlikde mydamalyk güýjenmeli meýdançadan başga birinji meýdança ugry boýunça \perp ikinji magnit meýdançany döredýärlər. Durnuksyz meýdançanyň üýtgemeginiň ýygylgy v.

Egerde v aşakdaky şerti kanagatlandyryan bolsa:

$$\nu = \frac{E' - E''}{h}$$

(E', E'' - zeýeman goşmaça derejeleriniň energiýa tapawudy). onda ν^* ýygylgy bilen energiýa siňdirilýär.

Durnuksyz magnit meýdança esasy meýdança ugry boýunça \perp bolanda z derejelerinde geçiş düzgünleri şeýle:

4. Molekulada hem elektron (orbit. we spin.) we ýadro (molekulanyň aýlanmasy bilen baglanşykly momentleri bolan ýagdaýda hereket mukdarynyň doly momentiniň şekiliniň kwant sany M_j birlige üýtgäp bilen ýagdaýda geçişlere rugsat berilýär.

$$\Delta H_j = \pm 1$$

5. Egerde molekulanyň diňe spin elektron momenti bar bolanda onda

$$\Delta M_s = \pm 1 \text{ deň bolan geçişlere rugsat berilýär.}$$

6. Ýagdaýda molekulalaryň käbir ýadrolarynda 0-dan tapawutly spin ýüze çykanda spininiň şekiliniň kwant sanynyň saýlama düzgüni göz önüne tutmaly:

$$\Delta M_i = 0$$

EPR spektrleriň ulanyş ýollary:

4. Paramagnit ýagdaýdaky molekulalaryň kesgitlemek. Şeýle ýagdaýlardaky molekulalara EPR spektrler örän ýokary duýujylykly bolýarlar.

~5mg – ly maddalaryň nusgasynda $10^{11} - 10^{12}$ paramagnit molekulalary ýüze çykýar.

5. Molekulanyň ýadrosynyň daşyndaky spin dykzlygynyň ýerleşşi barada maglumatlary almak. EPR spektrleriň has ýuka strukturalaryny ölçemekli ýadrolaryň daşyndaky hereket mukdarynyň spin momentiniň dykzlygy barada maglumat berýär.
6. EPR dürli maksatlar üçin ulanylyp bolýar, meselem, magnit meýdançanyň güýjenmesini ölçemek üçin, ýygylgynyň etalonyny emele getirmek we beýlekiler.

8. Molekulalaryň ortaça energetiki häsiýetleri

Energetiki häsiýetnamalar – bir maddanyň we onuň aýratyn molekulalaryň durnuklylygyny şertlendirýän wajyp faktorlar bolup durýarlar. Olar himiki özgerişmeleriň dowamynda bölünip çykýan we siňdirilýän energiýanyň mukdaryny kesgitleýärler. Energetiki häsiýetnamalar maddanyň molekulasyň gurluşy bilen kanunalaýyk baglanyşan. Belli bir kanunalaýyklyklary öwrenmek entäk anyklanylmadyk maddalaryň emele geliş energiýasyny kesgitlemekde ulanmak üçin mümkinçilik berer.

Maddanyň düzüminde dürli molekulalaryň öz energiýasy bar (elektron, yrgyldy, aýlanma we beýlekiler). Emma belli bir fiziki şertlerde (temperatura, basyş) her bir molekulanyň energiýasynyň ortaça sany bardyr.

Egerde maddanyň molekulasyň arasynda täsirleşme pes bolsa (gazlar), onda şol izolirlenen molekulanyň ortaça emele geliş energiýasy:

$$\bar{\varepsilon}_m = \frac{E_M}{N_A} \quad (1)$$

N_A – Awogadronyň sany;

E_m – erkin atomlardan 1 mol gazhalyndaky maddanyň emele geliş energiýasy.

Gaty, suwuk we gaz halyndaky maddalarda emele geliş energiýasynyň ululygyn-da molekulaara täsirleşmesiniň energiýasy hem bar.

Ýönekeý maddalardan maddanyň emele geliş energiýasynyň termodinamiki usuly arkaly kesgitlep bolýar (kalorimetrde). Termohiniki sanlarda başga gazhalyndaky molekulalaryň atomlara dissosiirlenme ýylylyklaryň bahasy, ýönekeý maddalarda bolsa – bugarma ýada sublimirlenme energiýasynyň bahasy zerurdyr.

$$\begin{aligned} & \alpha \mathfrak{Z}_{(g)}^{Z_1} + \beta \mathfrak{Z}_{(g)}^{Z_2} + \gamma \mathfrak{Z}_{(g)}^{Z_3} + \dots \\ & = \alpha \mathfrak{Z}_{y.m.}^{Z_1} + \beta \mathfrak{Z}_{y.m.}^{Z_2} + \gamma \mathfrak{Z}_{y.m.}^{Z_3} + \dots \\ & = \mathfrak{Z}_{\alpha}^{Z_1} \mathfrak{Z}_{\beta}^{Z_2} \mathfrak{Z}_{\gamma}^{Z_3} \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Bu täsirleşmede iki hadysalar ýüze çykýar:

I – erkin atomlardan ýönekeý maddanyň emele geliş

II – ýönekeý maddalardan belli temperaturada gazhalyndaky molekulalaryň emele geliş.

Birinji reksiýadaky energiýanyň üýtgemegini ΔU , ikinji reksiýadakyny ΔU_m bilen bellesek onda iki reksiýdaky energiýanyň üýtgemegini:

$$E_m = \Delta U_m (g,a+) = \Delta U_1 + \Delta U_m (g) \quad (3)$$

$$\text{Entalpiýasy } \Delta H_m(g,at) = \Delta H_1 \neq \Delta H_m(g)$$

(4)

Energiýanyň üýtgemeginiň ΔU we entalpiýanyň ΔH arasyndaky baglanşygy göz önüne tutsak:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT \quad (5)$$

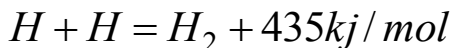
Δn – reksiýada mol sanynyň üýtgemegi onda.

$$E_m = \Delta H_m(g,at) - \Delta nRT \quad (6)$$

Değişli maddanyň durnuklylygy we onuň aýratyn molekulalaryny şertlendirýän möhüm faktor bolup energetiki häsiýetnamalar hyzmat edýär. Olar himiki öwürleşmelerde bölünüp çykýan ýa-da siňdirilýän energiýanyň mukdaryny we himiki täsirleşmäniň deňagramlylyk ýagdaýyny kesgitleýär. Maddanyň energetiki häsiýetnamasy maddanyň gurluşy bilen kanunalaýyk baglanşyklydyr.

Himiki baglanşygyň berikliginiň ölçegi baglanşygyň energiýasydyr. Onuň ululygy baglanşygy bozmak üçin sarp edilen iş bilen kesgitlenýär. Meselem, H – H baglanşygyň energiýasy 435 kJ/mol (104 kkal/mol) .

Bu 1 mol ga şekilli molekulýar wodorodyň izolirlenen atomdan emele gelmegidir. Deňlemesi :



Energiýanyň bu mukdary 1mol H₂ atom ýagdaýyna getirmäge hem sarp bolýar (molekulanyň atomlaşma energiýasy) .

Birmeňzeş baglanşyk saklaýan köp atomly molekulalar emele gelende (meselem, metanyň molekulasy CH₄ ýa-da suw) baglanşygyň orta energiýasy 1mol maddanyň emele geliş energiýasyny, bu maddany izolirlenen atomlaryň sanyna baglydyr. Baglanýşma energiýasy molekulany emele getirýän bölejiklere dargatmak üçin sarp edilen energiýa deňdir. Meselem, wodorodyň dissosirlenme energiýasy 435kJ/ mol .Ftoryň molekulasynda 151kJ gatnaşan azodyň molekulasynda 941kJ mola deňdir. MmN görnüşli köp atomly molekulalar üçin ortaça baglanýşma energiýasy Emn birleşmäni atomlara dargatmak üçin sarp edilýän energiýanyň I/m barabardyr.

Meselem: suwuň molekulasynda dargatmaga.

Sarp edilýän energiýa 928 kJ deňdir. Emma onuň molekulasynda OH baglanşyklaryň ortaça energiýasy.

Maddanyň massasynda dürli molekular dürli energiýa eýedir.(aýlanma elektron yrgyldy). Yöne berlen fiziki şertlerde (temperatura basyş) molekulanyň her bir tipi üçin energiýanyň ortaça bahasy bolýar.

Molekulalaryň arasynda praktiki özara täsirleşme ýok baglanýşma energiýasy şu formula bilen kesgitlenýär.

Bu ýerde E – erkin atomlaryň gaz şekilli maddalaryň molundan emele gelme energiýasy

N- awagadro sany

Bu formuladaky ululyk maddanyň erkin atomlardan emele getiren bir sany izozirlenen orta energiýasy hasaplamaga

mümkinçilik berýär. Maddanyň mol emele getirme energiýasy termohimiki metod bilen hem kesgitlenýär. Maddanyň erkin atomlardan mol emele getirme energiýasyny kesgitlemekde diňe bir termohimiki maglumatlary peýdalanmakdan gaz şekilli molekulardan atomlara ýylylyk dissosiasýasyny aňlatmak hem mümkindir. Ýönekeý maddalar üçin bolsa suwuk we gaty maddalar bugarma ýada sublemasiýa energiýasy üçin maglumatlary zerurdyr. Aýdylanlara düşünmek üçin aşakdaky reaksiýa serederis:

Bu ýagdaý iki birinjida erkin atomlar himiki özbaşdakdyr

Ýönekeý maddany emele getşrýär olar berlen temperaturada standart ýagdaýda emele gelýär. Ikinji prosesde ýönekeý maddalar molekulany emele getirýär bu käbir maddalar berlen temperaturada gaz fazada emele gelýär. Birinji we ikinji reaksialarda energiýanyuň üýtgemeginde degişlilikde we.

Bilen belleýäris. E – iki reaksiýada energiýanyň üýtggemegi erkin atomlardan gaz şekilli maddanyň mol emele gelme reaksiýasy, onda alarys.

Seredilen prosesleriň entalpesi üçin aşakdaky deňlemäni alarys. we arasyndaky gatnaşygy hasaba alarys.

Bu ýerden reaksiýada mol sanyň üýtgemegi. onda ýokardaky deňlemäni aşakdaky ýaly alarys. Molekulanyň erkin atomlardan emele gelmesiniň teriýasyna laýyklykda parsial ululyklaryň jemi hökmünde seredilýär. we ony aşakdaky deňlemelerde aňlatmak mümkin.

9. Molekulalaryň elektron – yrgyldy – aýlanma ýagdaýlary

Köpatomly molekula özüniň esasy elektron ýagdaýyndan başgada birnäçe oýandyrylan elektron ýagdaýlarynda bolup bilýär. Şol ýagdaýlaryň her biri gabat gelýän tolkun funksiýasy ψ_e (psi) we energiýa E^e bilen kesgitlenilýär.

Iki atomly molekulanyň dürli elektron ýagdaýlarynyň E^e funksiýasynyň grafigini aşakdaky ýaly görkezmek bolar:

Molekulýar
spektroskopiýada,
statiki

termodinamikada
molekulalaryň
potensial energiýalary
üçin energiýa
hasabynyň başyna
esasy elektron
ýagdaýyň
energiýasynyň
minimumyny alynýar,
ýagny $E^{\text{el}(\text{o})} = E_e^{(\text{o})} = 0$

Her elektron ýagdaýyň (onuň potensial funksiýasy) wajyp häsiýetnamasy bolup deňagramly ýadroara uzaklyk γ_e hasaplanýar. Ýagny potensial funksiýanyň $E^{\text{el}}(r_e) = E_e$ minimumyna gabat gelýän uzaklyk, potensial funksiýanyň minimumyndaky E_e energiýanyň hasaby we D_e – dissosiasiýon çägiň $E^{\text{el}}(\infty)$ we potensial funksiýanyň minimumynyň $E^{\text{el}}(\gamma_e)$ arasyndaky energiýalaryň tapawudy:

$$D_e = E_e(\infty) - E^{\text{el}}(\gamma) = E^{\text{el}}(\infty) \quad (1)$$

Esasy we öyandyrylan elektron ýagdaýlaryň birisi üçin bu ululyklar suratda görkezilen.

$$K_e = \left(\frac{d^2 E^{\text{el}}}{d\gamma^2} \right)_e = \left(\frac{d^2 U}{dg^2} \right)_e \quad (2)$$

wajyp häsiýetnamalaryň biri.

E_e , γ_e , D_e we K_e molekulalaryň dürli elektron ýagdaýlaryň potensial funksiýalarynyň esasy mukdar häsiýetnamalary.

Dürli elektron ýagdaýlaryň r_e – nyň dürli sany we dissosiirlenme çägi E^{el} bar. Molekular dissosiirlände dürli elektron ýagdaýlardan dissosiirlenmäniň dürli önümleri emele gelýär, ýagny dürli elektron ýagdaýlardaky erkin atomlar.

Iki atomly molekulanyň dürli elektron ýagdaýlary üçin potensial funksiýanyň belli bir umumy görnüşi ýok, ony saýlap bolýar. Meselem, Morze bir potensial funksiýany hödürledi: ýadrolaryň yrgydamagynda potensial energiýanyň $V(\gamma)$ ornuny ýerine ýetirýän elektron ýagdaýyň energiýasyny $E^{\text{el}}(\gamma)$ şeýle görnüşde görkezip bolýar:

$$E^{\text{el}}(\gamma) = V(\gamma) = E_e + D_e [1 - e^{-\beta(r - r_e)}]^2 \quad (3)$$

Ýadrolaryň elektron ýagdaýynyň energiýasyny ýada potensial energiýasyny deňagramly ýagdaýdan Morzeniiň funksiýasynyň kömegi bilen süýşmegiň funksiýasy hökmünde görkezip bolýar:

$$E^{el}(g)=U(g)=E_e+D_e(1-e^{-\beta g})^2 \quad (4)$$

Potensial

erginiň

minimumyndaky

elektron ýagdaýyň

energiýasyndan E_e

başga bu funksiýa

3 sany empiriki

hemişelikleri

saklaýar D_e , r_e , β .

β hemişeliginiň

fiziki manysy ýok.

Potensial

funksiýanyň

minimum

nokadynda $\gamma=\gamma_e$.

$$K_e = \left(\frac{d^2 E^{el}}{dr^2} \right)_e = 2D_e \beta^2 \quad (5)$$

$r=0$ bolanda (3) deňlemeden

$$E^{el}(0)-E_e+D_e(1-e^{\beta r_e})^2 \quad (6)$$

molekulalar üçin

$$e^{\beta r_e} \gg 1 \quad (7)$$

şeylelikde

$$E^{el}(0)-E_e \gg D_e \quad (8)$$

$E^{el}(r)$ egriçyzygyň çep tarapy $r \rightarrow 0$ ymtylanda birden ýokarlanýar we dissosiirlenme derejesinde epesli ýokarda ordinat ikyny geär.

Morzeniiň funksiýasy köpsanly iki atomly molekularyň ýönekeý potensial funksiýalaryň hil taýdan kanagatlandyrylan berýär.

Köpatomly molekula hem dürli elektron ýagdaýlarda bolup bilýär. Dürli elektron ýagdaýlar dürli elektron funksiýalar we dürli potensial ýüzleýlikler bilen görkezilýärler:

$$E^{\text{el}}(R_1, \dots, R_n) = E_e + U(q_1, \dots, q_n) \quad (10)$$

Köpatomly molekula üçin $E^{\text{el}}(R^1, \dots, R_n)$ funksiýa ýadrolaryň süýşmeginiň potensial energiýasydyr. Emma $E^{\text{el}}(r)$ funksiýadan tapawutlylykda $E^{\text{el}}(R_1, \dots, R_n)$ funksiýanyň birnäçe dissosiirleme çäkleri bar.

Her potensial ýüzleýligiň esasy häsiýetnamalary:

- 1) $E^{\text{el}} E_e$ deň bolan R, e, \dots, R_{ne} sanynyň jemi.
- 2) Potensial ýüzleýlikleriň dissosiirleme çäklerinde molekularyň emele geliş energiýasy

$$\varepsilon_m = E_e - E_D \quad (11)$$

E_D – atomlara dissosiirlenmäniň çägi.

- 3) Ikilenji ýasamalaryň:

$$K_{ij} = \left(\frac{\alpha U}{dq_i dq_j} \right)_e \quad (12)$$

$i, j = 1, 2, \dots, n$

2. Elektron ýagdaýlaryny esasy we öyandýrylan görnüşlerine bölmeden başgada elektronlaryň mukdar hereketiniň orbital momentiniň ýadroara çyzygyna bolan şekiliniň ululygy boýunça hem topara bölýärler.

Molekulanyň ähli elektronlarynyň hereket mukdarynyň momenti jemlenme wektorynyň úkwadraty şeýle kesgitlenilýär:

$$L^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} L(L+1) \quad (13)$$

L – kwant sany.

Iki atomly molekulanyň her elektron ýagdaýynyň öz bahasy bar. Elektronlaryň orbital momentiniň şekilişeyle görnüşde ýazylýär:

$$M_L \frac{h}{2\pi} \quad (14)$$

M_L – orbital momentiniň şekiliniň kwant sany:

$$M_L = -L, \quad -(L-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(L-1), \quad +2 \quad (15)$$

M_L diňe alamaty bilen tapawutlanýar ýagdaýlar energiýa boýunça tapawutlanýarlar. M_L dürli absolýut sanly ýagdaýlarda energiýa tapawudy bar $\Lambda = |M_L|$. Molekulalaryň elektron ýagdaýlary şol sanyň hasaby boýunça topara bölýäler:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (16)$$

$$\text{ýagdaýlar} \quad \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma \dots \quad (17)$$

simbollar bilen bellenilýär.

Magnit meýdançasy hem Λ kwant sany bilen kesgitlenilýär. Σ ýagdaýlar üçin ($\Lambda=0$) magnit meýdançanyň güýjenmesi $=0$

Spin, multipletiň komponentleri:

Molekulanyň ähli elektronlarynyň jemi spiniň wektorynyň kwadraty S^2 jem spiniň kwant sany S bilen kesgitlenilýär:

$$S^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} S(S+1) \quad (17)$$

S kwantsany bitin bolup bilýär (jübüt elektron sanynda) ýada ýarymbitin (täk sanda).

Wektoryň ýadroara okuna şekilli

$$\sum \frac{h}{2\pi} \quad \text{deň bolar} \quad (18)$$

Σ – jemleýji spiniň şekiliniň kwant sany belli bir S kwant sanda aşakdaky bahalary bolup biler:

$$\Sigma = -S, \quad -(S-1), \dots, \quad +(S-1), \quad +S$$

$(2S+1)$ ýagdaýlaryň jemine multiplet diýilýär.

Molekulanyň doly tolkun funksiýasy Ψ elektron, yrgyldy we aýlanma funksiýanyň köpeltmek hasyly görnüşinde berilýär.

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \quad (19)$$

Deňagramlylyk ýagdaýynda güýçli gyşarmaýan, ýadrolaryň konfigurasiýasy üçin (q_1, \dots, q_n), elektron tolkun funksiýa Ψ_e alnyp biler.

Iki atomly molekulalaryň elektron ýagdaýlary we olara degişli bolan elektron tolkun funksiýalar synplaşdyrylanda Λ – san uly rol oýanaýar. Λ – san ýadro çyzygynda hereketiň proeksiýasynyň orbital momentiniň mukdarynyň absolýut ululygyny görkezýär. Eger – de köpatomly molekulalaryň ýadro konfigurasiýasy çyzykly bolmasa, onda giňişlikde iki atomly molekulanyň ýadrosyny

birleşdirýän şeýle çyzyk hökmünde amatly ugur ýok. Şonuň köp atomly çyzykly däl üçinem elektron ýagdaýy we elektron tolkun funksiýasyny synplaşdyrmak üçin elektronlaryň hereketiniň orbital momenti iki atomly molekulalar üçin kesgitli rol oýnamaýarlar. Çyzykly däl köp atomly molekulalar üçin elektron tolkun funksiýasynyň simmetriýa häsiýetleri, operasiýa simmetriýasyna garanda uly rol oýnaýar.

Molekulanyň ýadrosynyň deňagramly konfigurasiýasy simmetriýanyň kesgitli häsiýetleri bilen häsiýetlendirilýär. Goý R – ýadronyň deňagramly konfigurasiýasynyň simmetriýa operasiýasy bolsun. Bu operasiýany ýadronyň deňagramly konfigurasiýasynda elektron deňleme hökmünde kabul edip, alarys

$$\hat{R}\hat{H}_e\hat{R}\hat{\Psi}_e = Ee\hat{R}\hat{\Psi}_e \quad (20)$$

$RH_e=H_e$ hasaba alyp (2) deňlemäni aşakdaky görnüşde ýazarys:

$$\hat{H}_e\hat{R}\hat{\Psi}_e = Ee\hat{R}\hat{\Psi}_e \quad (21)$$

Şeýlelik bilen, eger – de Ψ_e – ýadronyň deňagramly konfigurasiýasy üçin elektron deňlemäniň çözgüdi bolsa, onda $\hat{R}\Psi_e$ bu deňlemäniň çözgüdidir.

Eger – de Ψ_e emele geliş ýagdaýyny beýan etse, onda $\hat{R}\Psi_e$ funksiýa bu deňlemäni kanagatlandyryr, Ψ_e bilen Ψ_e meňzeş gelýär ýa – da diňe alamatlary boýunça tapawutlanýar. Şeýlelikde emele geliş ýagdaýy üçin

$$\hat{R}\Psi_e = \pm\Psi_e \quad (22)$$

Elektron funksiýanyň Ψ_e käbir simmetriýanyň \hat{R} operasiýasyna gatnaşygy bellemek üçin, molekulanyň deňagramly konfigurasiýasy üçin şu simbollar peýdalanylýar. Eger – de $\Psi_e\hat{R}$ üýtgemeýär (Ψ_e - \hat{R} gatnaşygy doly simmetrik) ony “+” belgi bilen belläris; eger – de $\hat{R}\Psi_e$ hereket edende diňe öz belgisini üýtgedýär (Ψ_e - \hat{R} garanda antisimmetrik) ony “-” belgi bilen belläris: eger – de $\Psi_e\hat{R}$ hereket edende funksiýanyň çyzykly kombinasiýasyna öwrülýär, ol özara emele geliş ýagdaýyny beýan edýär, d (degenerate) harpy bilen bellenýär.

Ýadronyň konfigurasiýasynyň deňagramly konfigurasiýasy simmetriýanyň operasiýasy boýunça elektron tolkun funksiýasynyň özüni alyp barşy, berlen elektron tolkun funksiýasynyň simmetriýa tipini kesgitleýär.

Ony ýönekeý mysallaryň üsti bilen düşündirmek mümkin. Goý, molekulanyň deňagramly konfigurasiýasy C_2 topara degişli bolsun, onda ol diňe bir C_2 topara degişli bolsun, onda ol diňe bir C_2 – ikinji tertipli okuň simmetriýa elementine eýe.

Çyzykly köpatomly molekulanyň deňagramly ýadro konfigurasiýasy çyzykly (çyzykly köpatomly molekular) iki atomly molekularyň artykmaç ugry – çyzykdyr, onda ýadronyň deňagramly ýagdaýy ýatyr.

Çyzykly köp atomly edil iki atomly molekularyňky ýaly simmetriýa elementleri bardyr. Ähli iki atomly we çyzykly köpatomly molekularyň C_∞ oky hökmünde ýadronyň deňagramly ýagdaýynyň üstünden geçýär.

Çyzykly köp atomly molekularyň elektron ýagdaýynyň we tolkun funksiýasynyň synplaşmasy iki atomly molekularaňky ýalydyr. Çyzykly köpatomly molekularyňky

Öňden belli bolşy ýaly, K ýadro saklaýan molekula yrgyldynyň n erkinlik derejesine eýe, bu ýerde $n=3K-6$, eger – de molekulanyň ýadrosynyň deňagramlylyk konfigurasiýasy giňişlik bolsa, we $n=3K-5$, ýadronyň deňagramlylyk konfigurasiýasy çyzyklydyr. n ululyk yrgyldy, deňagramlylyk konfigurasiýa bilen deňeşdirilende molekulanyň deformasiýasyny beýan edýär, q_1, \dots, q_n üýtgeşmeler garaşsyz parametrlar alnyp bilner, meselem ýadroara aralyk we walent burç, ýadronyň konfigurasiýasyny kesgitleýär. Kiçi yrgyldylar üçin potensial we kinetiki energiýalar, q_1, \dots, q_n yrgyldyly koordinatlaryň üstünden aşakdaky görnüşde kesgitleýärler:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n K_{ij} q_i q_j \quad (23)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (24)$$

q_1, \dots, q_n koordinatlary Q_1, \dots, Q_n koordinatalara çyzykly üýtgemek

$$q_1 = \sum_{k=1}^n C_{1K} Q_K \quad (25)$$

$$q_{n1} = \sum_{k=1}^n C_{nK} Q_K \quad (26)$$

Molekulanyň yrgyldysyny klassiki beýan etmek üçin hereketiň deňlemesini düzmeli we bu deňlemelerden wagtyň funksiýasy hökmünde normal koordinatany kesgitlemeli. Gamilton formasynda hereketiň deňlemesi:

$$P_K = -\frac{\nu H}{\nu Q_K} \quad (27) \quad K=1, 2, \dots, n$$

$$Q_K = -\frac{\nu H}{\nu Q_K} \quad (28) \quad K=1, 2, \dots, n$$

Köpatomly molekulanyň yrgyldyly ýagdaý Şredingeriň deňlemesi bilen kesgitlenilýär.

$$\hat{H}_V \psi_V(Q_1, \dots, Q_n) = E_V \psi_V(Q_1, \dots, Q_n) \quad (29)$$

Bu ýerde \hat{H}_V - Gamiltonyň kwantmehaniki operatory, Gamiltonyň klassiki funksiýasyna gabat gelýär, E_V - molekulanyň yrgyldyly energiýasynyň hususy bahasy; $E_V(Q_1, \dots, Q_n)$ - normal Q_1, \dots, Q_n koordinatalara bagly bolan, molekulanyň yrgyldysy üçin tolkun funksiýa (7) deňlemäni aýdyňlaşdyrmak üçin, iliki bilen Gamiltonyň \hat{H}_V operatoryny kesgitlemeli. \hat{H}_V operator H funksiýadan alynýar, P_K impulsy operator bilen çalşyrmaly

$$-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\nu}{\nu Q_K}$$

Şonuň üçinem \hat{H}_V operator, Gamiltonyň funksiýasyna degişli

$$\hat{H}_V = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{K=1}^n \frac{1}{m} \frac{\nu^2}{\nu Q_K^2} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^n U_K Q_K^2 \quad (30)$$

Iki atomly molekular essy elektron ýagdayynda başga hem oýandyrylan elektron ýagdaýynda bolup bilýär. Bu oýandyrylan ýagdaýlaryň her biri degişli funksiýasy bilen we energiýa bilen $E(r)$ kesgitlenilýär.

Belli bolşy ýaly, iki atomly molekularlaryň geometrik konfigurasiýasy diňe bir parametrler bilen

$3k - 5 = 3 \cdot 2 - 5 = 1$ (göni çyzykly deň agramly konfigurasiýa üçin $3k - 5$: başga eg $3k - 6$)

Ol parametr (k) diňe ýadroara uzaklyk bolup hyzmat eder. Iki atomdan emele gelen sistema bir bütewi bölejik hökmünde bolmak üçin, onuň $V(z)$ funksiýasy (hil taýdan), aşadaky ýaly bolmaly.

Haçanda (z) Ze deň bolanda, $V(z)$ funksiýa kiçi baha eýe bolýar. $Z_{\max} V(z)$ maksimum baha eýe.

Eger molekula atomlara dargasa (disso.) onda $z \rightarrow \infty$ bolanda, potensial energiýa hemişelik baha eýe bolýar. $V(\infty) = V_p$. Şu ähli iki atomly molekular üçin hem dogrydyr.

käbir ýagdaýlarda sistemanyň energiýasy

$E = E_e + E_\delta + E_z$ bilen kesgitlenilýär.

$0 E_e$ –elektron ýagdaýyň energiýa ýadrolar yrgyldysy;

E_δ - yrgyldylary döredýän energiýasy;

E_z –molekularlaryň bir bütewi bolan aýlanma emele geleiş energiýasy.

8. Köp atomly molekularlaryň elektron ýagdaýy

Potensial energiýa .

Köp atomly molekula hem edil iki atomly molekular ýaly, islendik elektron ýagdaýda bolup bilerler. Öz gezeginde her bir elektron ýagdaýy degişli funksiýa

bilen kesgitläp bolar, ýa-da her bir elektron ýagdaýa haýsy hem bolsa bir potensial energiýa ýazylyar.

Köp atomly molekulalar üçin hem $E(R, R_n)$ funksiýa edil iki atomly molekulalaryň ýadrolarynyň deň ýagdaýyndan süýşendäkisi ýaly potensial energiýasydyr.

Ýöne iki atomly molekulalaryňkydaky formuladan tapawutlylykda $E(R, R_n)$ funksiýa köp atomlylar üçin bir däl-de birnäçe dissosiasiýa energiýasy bardyr. Ol aşakdaky bilen düşündirilýär. Iki atomly molekula diňe iki sany atoma dargap biler. Emma köp atomly molekula degişlilikde iki topara olaryň hem birnäçe bölümleri bolup biler, ýa-da birnäçe atomlara ýa-da haýsy hem bolsa birnäçe atomlara, ýa-da haýsy hem bolsa birnäçe dürli toparlara dargap biler.

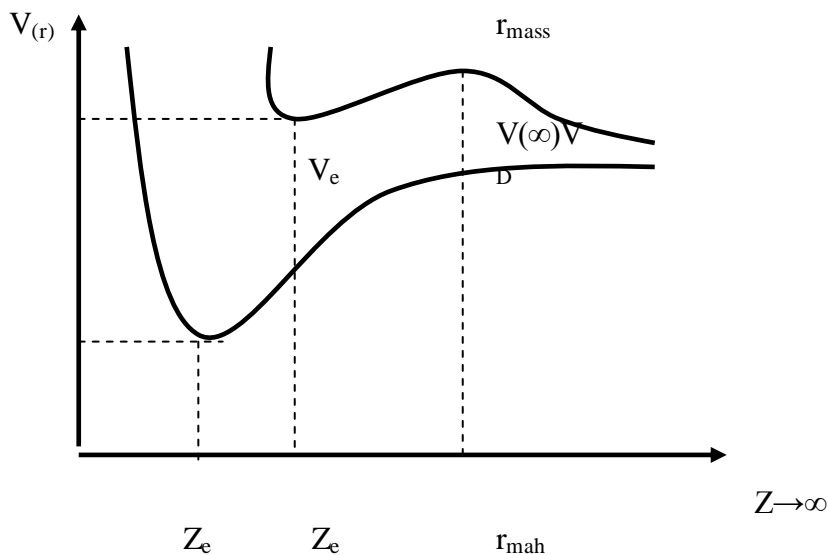
Şonuň üçin köp atomly molekulalar üçin $E(R, R_n)$ islendik elektron ýagdaýlary üçin ýazmak mümkin däl.

Iki atomly molekulalar essy elektron ýagdayynda başga hem oýandyrylan elektron ýagdaýynda bolup bilýär. Bu oýandyrylan ýagdaýlaryň her biri degişli funksiýasy bilen we energiýa bilen $E(r)$ kesgitlenilýär.

Belli boş ýaly, iki atomly molekulalaryň geometrik konfigurasiýasy diňe bir parametrlr bilen

$3k - 5 = 3 \cdot 2 - 5 = 1$ (göni çyzykly deň agramly konfigurasiýa üçin $3k - 5$: başga eg $3k - 6$)

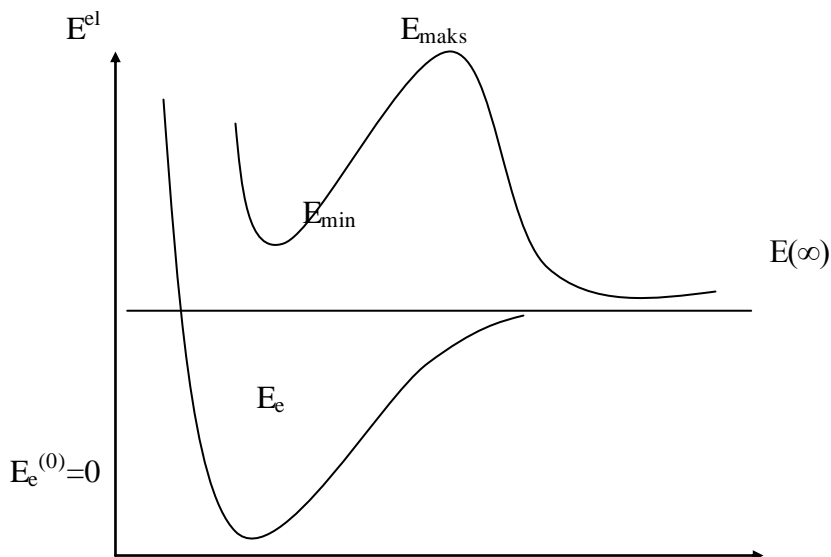
Ol parametr (k) diňe ýadroara uzaklyk bolup hyzmat eder. Iki atomdan emele gelen sistema bir bütewi bölejik hökmünde bolmak üçin, onuň $V(z)$ funksiýasy (hil taýdan), aşakdaky ýaly bolmaly.



19-njy surat.

Haçanda (z) Z_e deň bolanda, $V(z)$ funksiýa kiçi baha eýe bolýar.
 Z_{\max} $V(z)$ maksimum baha eýe.

Eger molekula atomlara dargasa (disso.) onda $z \rightarrow \infty$ bolanda, potensial energiýa hemişelik baha eýe bolýar. $V(\infty) = V_p$.
 Şu ähli iki atomly molekulalar üçin hem dogrydyr.



20-nji surat.

käbir ýagdaýlarda sistemanyň energiýasy

$E = E_e + E_\delta + E_z$ bilen kesgittenilýär.

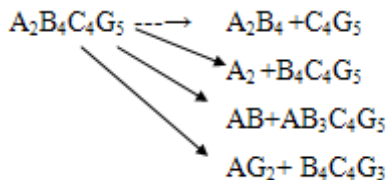
E_e –elektron ýagdaýyň energiýa ýadrolar yrgyldysy;

E_δ - yrgyldylary döredýän energiýasy;

E_z –molekulalaryň bir bütewi bolan aýlanma emele geleiş energiýasy.

Köp atomly molekulalaryň elektron ýagdaýy.

Ýöne iki atomly molekulalaryňkydaky formuladan tapawutlylykda $E(R, R_n)$ funksiýa köp atomlylar üçin bir däl-de birnäçe dissosiasiýa energiýasy bardyr. Ol aşakdaky bilen düşündirilýär. Iki atomly molekula diňe iki sany atoma dargap biler.



değişlilikde iki topara olaryň hem birnäçe bölümleri bolup biler, ýa-da birnäçe atomlara ýa-da haýsy hem bolsa birnäçe atomlara, ýa-da haýsy hem bolsa birnäçe dürli toparlara dargap biler.

Şonuň üçin köp atomly molekularlar üçin $E(R, R_n)$ islendik elektron ýagdaýlary üçin ýazmak mümkin däl.

Kinetiki energiýa .İki atomly molekularlaryň yrgyldyly we aýlanma ýagdaýyny kesgitlemek üçin ilki bilen klassiki teoriýa görä olaryň hereketleriniň kinetik we potensial energiýalary bilmek zerurdyr. Kinetiki we potensiýal energiýalary deňlemelerini bilmek molekularlaryň hereketiniň deňlemesini ýazmaga kömek edýär. Bu bolsa öz gezeginde iki atomly molekularlaryň yrgyldysyny we aýlanmasyny wagtyň funksiýasy hökmünde ýazmaga kömek edýär (ýa-da klassiki teoriýa görä molekularlaryň yrgyldysyny we aýlanmagyny ýazmak) Geçen sagatlarda bu iki atomly molekularlar üçin kinetik we potensial energiýanyň formulasyny çykardyk.

Indi bolsa klassiki teoriýa görä iki atomly molekularlaryň kinetik we potensial energiýasyny kesgitläň.

Klassiki teoriýa bilen molekularny seredenimizde biz güýjenme hereketine seretmeris. İki atomly molekularny Oxyz kordinatalar sistemasynda seredeliň. Klassiki teoriýa görä alty sanly deňleme almak bolar we olaryň başisi bir mkeñzeş bolup diňe biri

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} Z_{\alpha} = 0 \quad (1)$$

Eger iki atomly molekula üçin alsak onda

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} Z_{\alpha} = m_1 Z_1 + m_2 Z_2 = 0 \quad (2)$$

Sebäbi sistemanyň Oxyz başlangyjy molekularlaryň massasynyň merkezinde ýerleşýändir. Şonuň üçin hem aýlanma we yrgyldy Oz görä üýgemeýär diýip düşünmeli.

İki atomuň araqşyndaky ýadro ara uzaklyk aşakdaky ýaly z we z kordinatalarda şeýle kesgitlenýär.

$$Z_1 - Z_2 = r = r_e + q \quad (3)$$

Eger (3) formula bilen (2) formulany birleşdirsek onda

$$Z_1 - Z_{1e} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} q$$

$$Z_2 - Z_{2e} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} q$$

Onda effektiv atomlaryň yrgyldylasrynyň kinetiki energiýasy

$$T_V = \frac{1}{2}(m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2) = \frac{1}{2} \left(m_1 \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} + m_2 \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \right) q^2$$

ýa-da

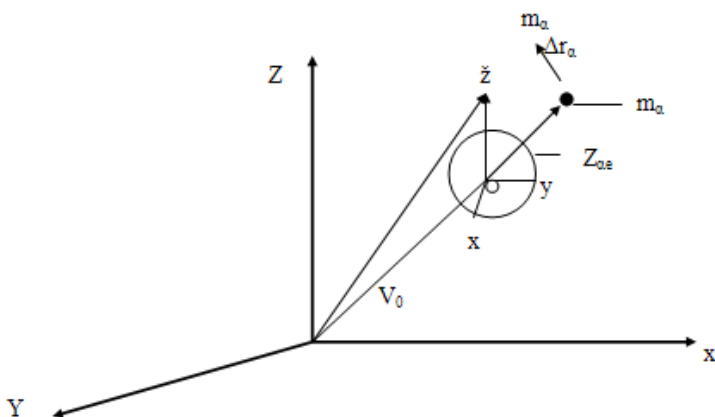
$$T_V = \frac{1}{2} \mu q^2 \quad \text{bu ýerde} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Molekulalaryň kinetik energiýasy onuň güýjenme hereketine we molekulalaryň бүтewi аýланmagyna bagly bolany üçin şeýle hem ýadrolaryň yrgyldyly energiýasyna bagly bolany üçin ol birneme çylşyrymly.

Eger molekula R ýadro saklaýan bolsa onda molekulanyň doly massasy

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} z_{\alpha} = 0 ; \quad \sum_{\alpha} m_{\alpha} V_{\alpha} = 0$$

Şeýle molekuladaky effektiv atomyň ýadrolary käbir daşky hereketiň O xyz sistema göre we baglansykly ýadronyň massasyny merkezine gabat gelýär we molekula bile аýланýан Oxyz sistemasyna seredeliň .



26-njy surat

□

Suratdan görnüşi ýaly Oxyz sistemadaky R radius wektor Oxyz sistemadaky r radius wektor bilen baglanyşykly bir

$$v_\alpha = v_0 + r\dot{\alpha}$$

Bu ýerde Oxyz sistemada baglanyşa radius wektory ýadronyň giňişligini hereketiň Oxyz sistema görä $=\sqrt{x}$ bilen aýlanýan Oxyz sistema görä bolsa $=\sqrt{x}$

$$v_\alpha = \sqrt{\alpha} = \sqrt{O} v_\alpha + w_{Z\dot{\alpha}}$$

Eger molekula we onuň bilen Oxyz sistema we burç tizligi bilen aýlanýan bolsa onda kinematika görä

$$v_\alpha = \sqrt{\alpha} = \sqrt{O} v_\alpha + w_{Z\dot{\alpha}}$$

Ol ýadronyň massasynyň merkeziniň güýjenmesiniň üýtgemesiniň tizligi Oxyz sistema görä.

Mälim bolşy ýaly Oxyz sistemanyň başlangyjy ol ýadronyň massasynyň merkezi bilen gabat gelýär. Onda

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \cdot r_{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \cdot V_{\alpha} = 0$$

Şu şert ýerine ýetmelidir.
Kinetik energiýa:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} V_{\alpha}^2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (X_{\alpha}^2 + Y_{\alpha}^2 + Z_{\alpha}^2)$$

Eger şu formula bahasyny goýsak onda

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} V_{O'}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (wx \cdot r\alpha)^2 + \dots$$

Soňky 4-nji, 5-nji, we 6-njy çlenler 0-a deň bolany üçin

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} V_{O'}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} V_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (wx \cdot r\alpha)^2 = T_t + T_v + T_z$$

1-nji agza T_t effektiv atomyň Öxyz sistema görä güýjenme hereketiniň kinetik energiýasyny berýär.

10. Molekulalaryň elektron – yrgyldy aýlanma ýagdaýlary

Dipol momenti nula deň bolan, molekulalar siňdirmegin aýlanma spektrlerini bermeyär. Şeýle molekulalara, köplenç, ähli simmetriki iki atomly molekulalar Σ_2 , i simmetriýa merkezine eýe bolan köpatomly molekulalar we pyrlawaç sferiki tipli ähli molekulalara degişlidir.

Simmetriýa merkezine eýe bolmadyk çyzykly molekulalar. Şeýle simmetriýaly çyzykly molekulalar üçin siňdirmе çyzygynyň tolkun sany aýlanma spektrinde şu formula bilen kesgitlenilýär:

$$\nu = F_{(0)}(\Gamma) - F_{(0)}(\Gamma') = B_{(0)} \Gamma(\Gamma+1) - B_{(0)} \Gamma'(\Gamma'+1) \quad (1)$$

Çyzykly molekulalar üçin saýlama düzgüni $\Gamma = \Gamma' + 1$ berýär $\Gamma' = \Gamma$ üsti bilen aňladylyp $\Gamma = I + 1$ alarys

$$\nu = B_{(0)}(I+1)(I+2) - B_{(0)} I(I+1) = 2B_{(0)} + 2B_{(0)} I \quad (2)$$

$I = 0, 1, 2, \dots$

Aýlanma hemişeligi $B_{(0)}$ düzgün boýunça, goňşy çyzyklaryň goňşy sanynyň tapawudy boýunça kesgitlenilýär.

Simmetriki pyrlawaç tipli molekulalar. Bu tipli molekulalar üçin aýlanma spektri I we K kwant sanlaryna baglydyr. Siňdirme çyzygynyň I tolkun sany deňdir.

$$\nu = F_{(0)}(J, K') - F_{(0)}(J'', K'') = B_{(0)} [J(J+1) - J''(J''+1)] + (A_{(0)} - B_{(0)}) (K'^2 - K''^2) \quad (3)$$

Bu tipli molekulalar üçin $J' = J'' + 1$, $K' = K''$ we $J'' = J$ üsti bilen J' bolsa $J+1$ alarys.

$$\nu = B_{(0)} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = 2 B_{(0)} + 2 B_{(0)} J \quad (3)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

Spektriň goňşy çyzyklarynyň tolkun sanynyň ara tapawudy $2B_{(0)}$ deň, ol bolsa $B_{(0)}$ hemişeligi kesgitlemäge mümkinçilik berýär. $B_{(0)}$ hemişelik bu tipli molekulalaryň aýlanma energiýasyny haslamaga mümkinçilik bermeýär.

$E_r(J, K)$ aňlatma üçin

$$E_r(J, K) = hc [B_{(v)} J(J+1) + (A_{(v)} - B_{(v)}) K^2] \quad (4)$$

$B_{(v)}$ hemişelikden hem başga $A_{(v)}$ hemişelik girýär, olar siňdirme spektrinde kesgitlenilýär, şeýle hem saýlam düzgünine laýyklykda $K' = K''$

$(A_{(v)} - B_{(v)}) K^2$ agza siňdirme spektrinde gözegçilik edilýär.

Kombinasion dargaýyşyň aýlanma spektrleri.

Öňden belli bolşy ýaly, sferiki pyrlawaç tipli molekulalara degişli bolan molekulalar, kombinasion aýlanma spektrleri bermeýär. Şeýle molekulalaryň aýlanma ýagdaýlary siňdirmegiň yrgyldy – aýlanma spektrleri we kombinasion dargaýyş barlananda öwrenilýär.

Çyzykly molekulalar.

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{E'' - E'''}{hc} = \nu_0 \pm (T'' - T''') \quad (5)$$

bu ýerde, T we T'' - E we E'' energiýalara degişli molekulalaryň termi.

$$E_{(v)}(J) = \frac{Er}{hc} = B_{(v)}J(J+1) \quad (6)$$

$$J = 0, 1, 2$$

(5) deňlemäni (6) orununda goýup bu tipli molekulalar üçin kombinasion dargama çyzygynyň deňlemesini alarys

$$\Delta\nu = \pm[B_{(0)}J^+(J^++1) - B_{(0)}J^-(J^-+1)] \quad (7)$$

Seredilýän tipli molekulalar üçin saýlama düzgüni

$J^+ - J^- = +2$. J^- J üsti bilen belläp we $J^+ = J + 2$ alarys.

$$\Delta\nu(J) = \pm B_{(0)} [(J+2)(J+3) - J(J+1)] = \pm (6B_{[0]} + 4B_{[0]}J) \quad (8)$$

$$J = 0, 1, 2.$$

Molekulalaryň elektron, yrgyldy we aýlanma spektrleri barlananda molekulýar hemişelikleriň (elektron, yrgyldy, aýlanma) aňlatmalary molekulalaryň energiýa derjelerini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Bu maglumatlar maddalaryň termodinamiki funksiyalaryny ýerine ýetirmekde, täsirleşmeleriň deňagramlylyk konstantyny, şol sanda ýanmak hadysasyny, raketa tehnikasyny köp soraglary çözmekde pes temperaturaly plazmalaryň häsiýetlerini we beýlekileri çözmekde uly ähmiýete eýedir.

Molekulanyň simmetriýasy bilen baglanyşykly yrgyldy geçişler üçin saýlama düzgüni, molekulanyň simmetriýasyny kesgitlemekde, şeýlelik bilen hem molekulanyň geometriki formasy infragyzyly we kombinasion spektrlerde eksperimental taýdan seredilýär. Meselem, saýlama düzgüni boýunça simmetriýa merkeziniň bolmagy bilen her bir (normal) kadaly yrgyldy kombinasion spektrde ýa – da infragyzyly spektrde, ýa – da ol we beýlekide fundamental çyzygy emele getirýär.

11. Molekulalaryň simmetriýasy

Inersiýa ellipsoidiniň simmetriýasyndan köpatomly molekulalaryň synplaşmasy. Köpatomly molekulalaryň aýlanma ýagdaýlarynyň kwant – mehaniki nazary esaslary. Çyzykly molekulalar, sfera, simmetriki we assimetriki pyrlawaçlar tiplerdäki molekulalar. Energiýanyň aýlanma derejeleriniň sistemalary.

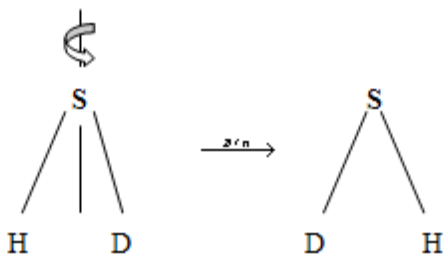
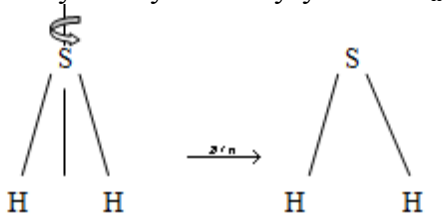
Molekulanyň ekiwalent bölekleriniň süýşmeginiň 4-usuly belli, olara simmetriýa operasialary diýilýär.

1.Molekulanyň üstünden geçip 2π burça okuň töwereginde ýönekeý aýlanma bolýar. Bu operasiýa hususy aýlanma diýilýär. C_n –diýip atlandyrylýar. Eger-de ony n gezek gaýtalap ähli ýagdaýlardan soň, başlangyç ýagdaýa gelýär.

2.Molekulanyň üstünden geçip, tekizlikde ähli atomlaryň şekillenmegi σ bilen bellenilýär.

3.Ähli atomlaryň molekulanyň merkezinden geçip şekillenmegi. Bu operasiýa inersiýa diýilýär. i - bilen bellenilýär.

4.Öz okunuň ugruna molekulanyň islendik tertipde aýlanma kombinasiýasy, $2/n$ ugura, tekizlikde ähli atomlaryň şekillenmegine, muňa hususy däl aýlanma diýilýär. we S_n diýip belenilýär.

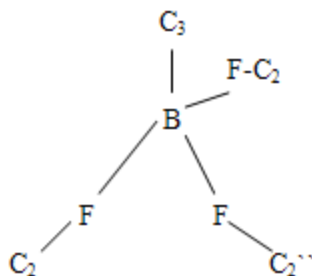


H D D H

Bu atomlar we baglanşyk ekowalent hiç hili fiziki tapawut ýüze çykmaýar. Ýöne HSD molekulada üçün deňişli operasiýa S-H baglanşyga S-D baglanşyga çalyşýar we tersine üýtgeşme geçýär, şonuň üçin H_2S C_2 operasiýa hasaplanýar. Şol wagtyda HSD ol hasaplanmaýar.

Simmetirýanyň käbir tipiki operasiýalaryna seredeliň. BF_3 molekulada seredeliň. Birijiden C_3 operasiýany molekulanyň perpedikulýar tekizliginden okuň töwereginden geçirmek mümkin. Şeýle hem üç sany C_2 dürli operasiýalary bolýar, olaryň okuň töwereginden amala aşyrylýar, olar üç sany B-F baglanşyga gabat gelýär.

Ondan hem başga, üç tekizlik bolýar, olaryň her biri B-F baglanşyga eýe we molekulanyň tekizligine perpendikulýar, ol şeýle şekillendirilýär..



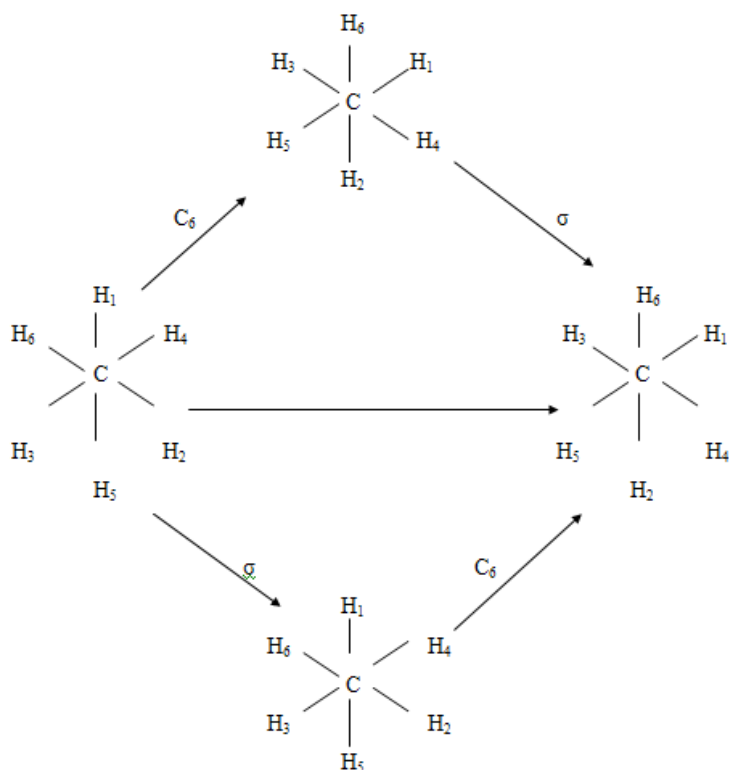
$C_3=S_3$

Etanda $2\pi/6$

C_2

C-C okuň ugrunda aýlansa

C_2



C_6 Simmetiriya operasiya hasaplanýar.

S_6 - Simmetiriya operasiya hasaplanýar.

Simmetiriya operasiýalaryny kesgiltänimizden soňra başga düşünjä ýüzlenýäris, ýagny simmetiriya elementleri düşünjesine. Oka

tekizlige we nokoda görä otnositellikde simmetiriýa operasiýalarynyň amala aşyrylmagyna simmetiriýa elementleri diýilýär. Şeýlelikde egerde C_n operasiýany amala aşyrmak üçin molekula n -nji tertipli simmetiriýa oko eýe. Bu ok düşünjesi hökmünde C_n belgini girizýäris. Eger-de okda hususy däl aýlanma S_n ýerine ýetirilse, S_n ok hasaplanýar.

Şekillendirme operasiýasy üçin peýdalanylýan (σ) şekil operasiýasy, simmetiriýa elementi hasaplanýar.

Simmetiriýanyň dürli görnüşlerini tapawutlandyrmak üçin belgini dürli indekisler bilen belleýärler.

Wertikal tekizlik – σ_v

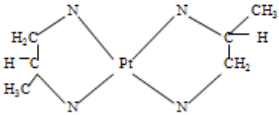
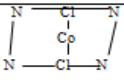
Gorizontalk tekizlik – σ_h

BF_3 molekulada 1-sany σ_h we üç σ_v bolýar.

BF_3 - üçin i- inwersiýa operasiýasyny amala aşyrmak mümkin däl. Inwersal i operasiýany amala aşyrmak.

XeF_4 mümkin (onuň molekulasy kwadrat şekilindedir we benzol (dogry alty burçlyk)). Birinji ýagdaýda simmetiriýa merkezinde atom bolýar, onda ähli atomlar onuň üsti bilen bildirilýär. Benzolda molekula simmetiriýa merkezine eýe däl. Şundan görnüşüne görä, egerde molekula simmetiriýa merkezini eýe bolsa ol atomlaryň jübüt sanyna deň bolmaly, olaryň biri merkezde bolmaly. Şeýlelikde BF_3 simmetiriýa merkezi bolmaýar.

Simmetiriýanyň ýönekeý elementlerine esaslanan simmetiriýa klaslary.

Simmetriya Klasy.	Simmetriya elementleri.	Mysallar we bellikler.
C_i	i	Simmetriýanyň bu tiýpi örän seýrek duş gelýär. <u>hakyk mysal.</u>
		
C_s	σ	Aýratyn mahsus däl.
		
C_n	S_n	Sn, S_4, N_4, F_4

Egerde molekula C_n oka eýe bolman eýsem wertikal tekizligiň toplumyna eýe bolsa onda ol C_n simmetriya klasyna degişli. Onuň adaty mysallary.

C_2 - H_2O , $BClF_2$, C_3 - NH_3 , PF_3 .

$C_6H_6C(CO)_3$; C_4 - JF_5 , B_5Hg , $SClF_5$.

C_5 - TiC_5H_5 , C_6 - C_6H_6CoNO .

Eger-de molekula C_n oka eýe bolup we gorizonta tekizlik eýe, ol C_{2n} -trans - N_2F_2 , trans - $C_2H_2Cl_2$, C_{3h} - $B(OH)_3$, eger- de ol tekiz bolsa.

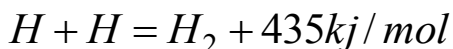
12. Molekulanyň ortaça energetiki häsiýeti

Degişli maddanyň durnuklylygy we onuň aýratyn molekulalarynyň şertlendirýän möhüm faktor bolup energetiki häsiýetnamalar hyzmat edýär. Olar himiki öwürleşmelerde

böölünip çykýan ýa-da siňdirilýän energiýanyň mukdaryny we himiki täsirleşmäniň deňagramlylyk ýagdaýyny kesgitleýär. Maddanyň energetiki häsiýetnamasy maddanyň gurluşy bilen kanunalaýyk baglanyşyklydyr.

Himiki baglanyşygyň berikliginiň ölçegi baglanyşygyň energiýasydyr. Onuň ululygy baglanyşygy bozmak üçin sarp edilen iş bilen kesgitlenýär. Meselem, $H - H$ baglanyşygyň energiýasy 435 kJ/mol (104 kkal/mol) .

Bu 1mol ga şekilli molkulýar wodorodyň izolirlenen atomdan emele gelmegidir. Deňlemesi :



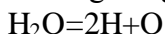
Energiýanyň bu mukdary 1mol H_2 atom ýagdaýyna getirmäge hem sarp bolýar (molekulanyň atomlaşma energiýasy) .

Birneňzeş baglanyşyk saklaýan köp atomly molekulalar emele gelende (meselem, metanyň molekulasy CH_4 ýa-da suw) baglanyşygyň orta energiýasy 1mol maddanyň emele geliş energiýasyny, bu maddany izolirlenen atomlaryň sanyna baglydyr. Baglanyşma energiýasy molekulany emele getirýän bölejiklere dargatmak üçin sarp edilen energiýa deňdir. Meselem, wodorodyň dissosirlenme energiýasy 435 kJ/mol .Ftoryň molekulasynda 151 kJ gatnaşan azodyň molekulasynda 941 kJ mola deňdir. MmN görnüşli köp atomly molekulalar üçin ortaça baglanyşma energiýasy Emn birleşmäni atomlara dargatmak üçin sarp edilýän energiýanyň 1/m barabardyr.

$$\mu_m N = mM + N$$

$$E_{MN} = \frac{D}{m}$$

Meselem: suwuň molekulasynda dargatmaga.



Sarp edilýän energiýa 928 kJ deňdir. Emma onuň molekulasynda OH baglanyşyklaryň ortaça energiýasy.

$$E_{O-H} = \frac{D}{2} = \frac{928}{2} = 464 \text{ kJ/mol}$$

Maddanyň massasynda dürli molekular dürli energiýa eýedir. (aýlanma elektron yrgyldy). Yöne berlen fiziki şertlerde (temperatura basyş) molekulanyň her bir tipi üçin energiýanyň ortaça bahasy bolýar.

Molekulalaryň arasynda praktiki özara täsirleşme ýok baglanyşma energiýasy şu formula bilen kesgitlenýär.

$$E = \frac{E_m}{N_A}$$

Bu ýerde E – erkin atomlaryň gaz şekilli maddalaryň molundan emele gelme energiýasy

N- awagadro sany

Bu formuladaky ululyk maddanyň erkin atomlardan emele getiren bir sany izozirlenen orta energiýasy hasaplamaga mümkinçilik berýär. Maddanyň mol emele getirme energiýasy termohimiki metod bilen hem kesgitlenýär. Maddanyň erkin atomlardan mol emele getirme energiýasyny kesgitlemekde diňe bir termohimiki maglumatlary peýdalanmakdan gaz şekilli molekulardan atomlara ýylylyk dissosiasiýasyny äňlatmak hem mümkindir. Ýönekeý maddalar üçin bolsa suwuk we gaty maddalar bugarma ýada sublemasiýa energiýasy üçin maglumatlary zerurdyr. Aýdylanlara düşünmek üçin aşakdaky reaksiýa serederis:

$$\alpha \mathcal{Z}_{(g)}^{Z_1} + \beta \mathcal{Z}_{(g)}^{Z_2} + \gamma \mathcal{Z}_{(g)}^{Z_3} + \dots = \alpha \mathcal{Z}_{on}^{Z_1} + \beta \mathcal{Z}_{on}^{Z_2} + \gamma \mathcal{Z}_{on}^{Z_3} + \dots = \mathcal{Z}_{\alpha}^{Z_1} \mathcal{Z}_{\beta}^{Z_2} \mathcal{Z}_{\gamma}^{Z_3} \dots (g)$$

Bu ýagdaý iki birinjida erkin atomlar himiki özbaşdakdyr $\mathcal{Z}^{Z_1}, \mathcal{Z}^{Z_2}$
 Ýönekeý maddany emele getirýär $\mathcal{Z}_{on}^{Z_1}, \mathcal{Z}_{on}^{Z_2}$ olar berlen
 temperaturada standart ýagdaýda emele gelýär. Ikinji prosesde
 ýönekeý maddalar molekulany emele getirýär bu käbir maddalar
 berlen temperaturada gaz fázada emele gelýär. Birinji we ikinji
 reaksialarda energiýanuyň üýtgemeginde V_1 we ΔV_m .

Bilen belleýäris. E – iki reaksiýada energiýanyň üýtggemeği erkin atomlardan gaz şekilli maddanyň mol emele gelme reaksiýasy, onda alarys.

$$E_m = \Delta V_m(g, at) = \Delta V_1 + \Delta V_m(g)$$

Seredilen prosesleriň entalpesi üçin aşakdaky deňlemäni alarys. we arasyndaky gatnaşygy hasaba alarys.

$$\Delta H_m(g, at) = \Delta H_1 + \Delta H_m, \quad \Delta V = \Delta H - \Delta nRT,$$

$$E_m = \Delta H_m - nRT$$

Bu ýerde n - reaksiýada mol sanyň üýtggemeği. onda ýokardaky deňlemäni aşakdaky ýaly alarys. Molekulanyň erkin atomlardan emele gelmesiniň teriýasyna laýyklykda parsial ululyklaryň jemi hökmünde seredilýär. we ony aşakdaky deňlemelerde aňlatmak mümkin.

$$E_m = \sum_{\mathfrak{I}} E_{\mathfrak{I}} + \sum_{(\mathfrak{I} \leftrightarrow \mathfrak{I})} E_{(\mathfrak{I} \leftrightarrow \mathfrak{I})} + \sum_{(\mathfrak{I}, \mathfrak{I})} E_{(\mathfrak{I}, \mathfrak{I})} + \sum_{(\mathfrak{I}, \mathfrak{I})^{\sim}} E_{(\mathfrak{I}, \mathfrak{I})^{\sim}}$$

$$E_m = \sum_I E^I K + \sum_{I, I} \sum_{U, V} n_{UV}'' E_{UV}'' + \sum_I \sum_{S^{\sim}} n_{S^{\sim}}^I E_{S^{\sim}}^I + \sum_{I, I} \sum_{UV} \sum_{S^{\sim}} n_{UVS^{\sim}}'' E_{UVS^{\sim}}''$$

Bu deňlemelerden aşakdaky görnüşde ýazmak mümkin.

$$E_m = \sum_{I, I} \sum_{U, V} n_{UV}'' E_{UV}''$$

$$I \leq I$$

13. Molekulalaryň gurluşyny öwrenmek boýunça esasy netijelere syn

Organiki maddalarda bolşy ýaly, kompleks birleşmelerde hem izomeriýa hadysasy giňden ýaýrandyr. Mälim bolşy ýaly, izomerler diýip düzümleri boýunça birmeňzeş, emma gurluşlary we häsiýetleri boýunça biri-birlerinden tapawutlanýan maddalara aýdylýar. Gysgaça kompleks birleşmeriň izomeriýasynyň esasy görnüşlerine seredip geçeliň :

1. Ionizasion izomeriýa ionlaryň kompleks birleşmelerde içki we daşky sferalar aralygynda ýerleşişiniň aratapawudyna baglydyr. Meselem :



2. Koordinasion izomeriýa – iki görnüşli ligandyň kompleks emele getirijilere otnositel koordinirlemekleriniň özara aýratynlyklaryny görkezýär. Meselem :

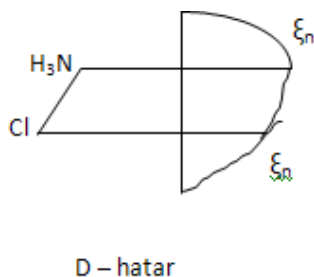
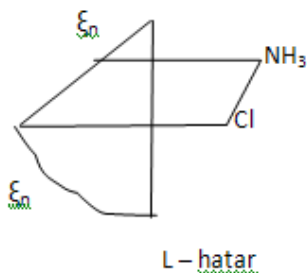


3. Ligandlaryň izomeriýasy – haçanda ligandlaryň molekulalary ýa-da ionlary birnäçe izomer görnüşli bolanlarynda ýüze çykýar. Muňa mysal edip, aşakdaky birleşmeleri getirmek bolar.



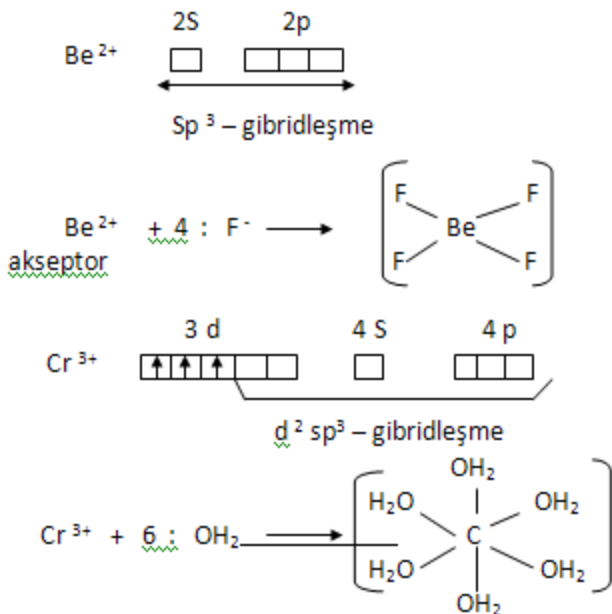
4. Optiki izomeriýa. Molekulýar agyrllygy birmeňzeş bolan, molekulasynda merkez we simmetriýa tekizligi bolmadyk, netijesinde ýagtylygyň polýarlaşma tekizligini aýlamaga ukyply maddalar optiki izomeriýa ýüze çykýärlar.

Kompleks birleşmeleriň emele gelmegini we olaryň häsiýetini düşündirmek üçin häzirk wagtda walent baglanşygy usuly (WBU), kristal meýdanyň nazaryýeti (KMT) we molekulýar orbitallar usuly (MOU) ulanylýar.



Walent baglanşygy usuly (WBU) kompleks emele getiriji ligandalar bilen kowalent baglanşykdadyr diýen postulata esaslanandyr. Mäli bolşy ýaly , kowalent baglanşygy ilki başda aýratyn atomlara degişli täk elektronlaryň jübütleşmegi netijesinde emele gelýär. Walent baglanşygy usulyna laýyklykda kompleks birleşmelerde hem baglanşyk jübüt elektronlaryň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Emma aýratyn atomlaryň degişli täk elektronlaryň jübütleşmegi netijesinde emele gelýär.

Walent baglanşygy usulynda kompleks birleşmeler emele gelende ligandalaryň elektron jübütleriniň hasabyna donar – akseptor baglanşygy emele gelýär. Meselem $[BeF_4]^{2-}$ tetraedriki ionyn emele gelşine seredeliň . Be^{2+} 2 S we 2p – boş orbitallara eýe

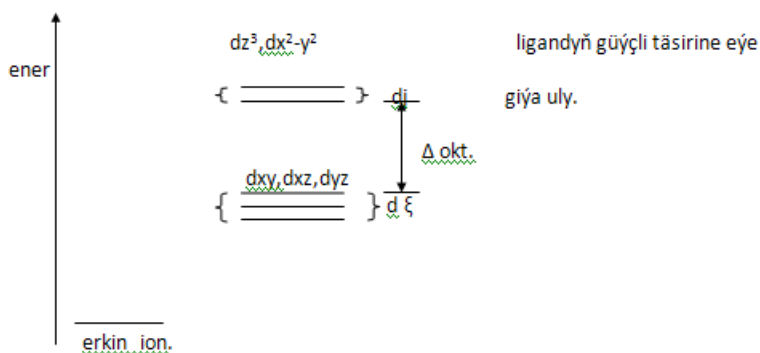


WB usuly kompleks birleşmeleriň ýygylgynyň siňdirmе spektrik magnit häsiýetler düşündirip bilmeýär.

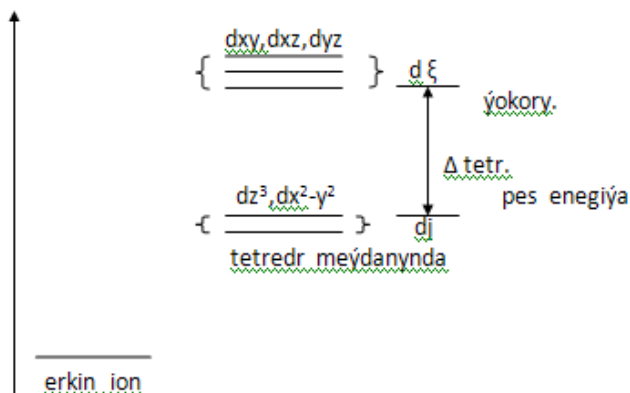
Kristal meýdanlar teoriýasy k.e.g ion d – orbital bilen ligandalaryň özara täsirine seredilýär.

Ähli d – elektronlaryň atomy ýa-da ion şol bir elektron gatlagynda birmeňzeş energetiki derejä eýe .d – elektronlaryň

elektron bulutlarynyň we otrisatel ligandalaryň arasynda itekleşme güýçleri hereket edýär. Bu d – elektronlaryň energiýasynyň ýokorlanmagyna getirýär. Ýöne dürli d-orbitalara ligandlaryň täsiri birmeňzeş däldir. Liganda golaý ýerleşen d – orbitalara energiýa artýar, ligantdan daşlaşan d – orbitalara pes, ligandalaryň täsiri astynda d – orbitalaryň energetiki derejesiniň bölünmegi bolup geçýär.



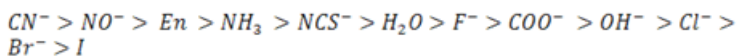
d – elektronlaryň energetiki derejeleriniň oktaedr meýdanynda bölünşi.



d – elektronlaryň energetiki derejeleriniň tetraedr meýdanynda bölünşi.

Bölünme energiýasynyň Δ ululygy ligandyň tebigatyna we kompleksiň konfigurasiýasyna eýe.

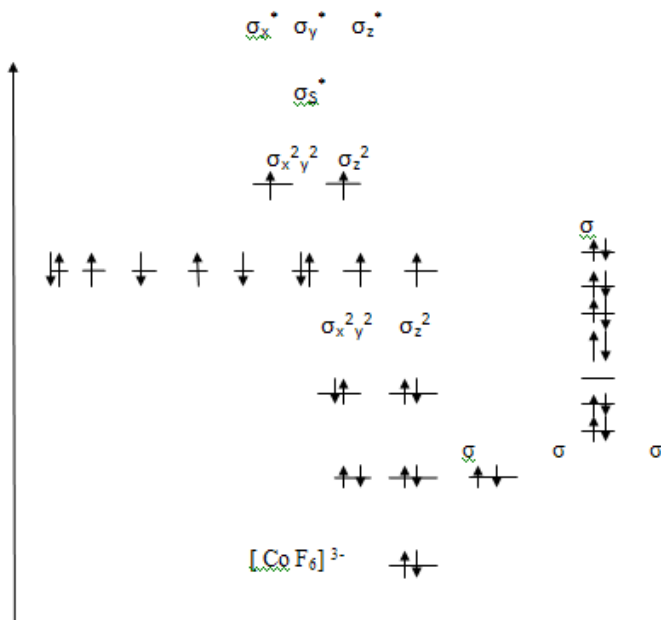
K.m.t. reňk hadysasyny düşündirýär. Cn^+ ion reňksiz, Cn^{+2} ion reňklidir. Cn^+ ion konfigurasiýa d^{10} ; bu ýerde ähli d – orbitalar dodurlan, şonuň üçin hem d – orbitalaryň beýlekä geçmegi mümkin däl, Cn^{+2} ionda (d^9) bir d -orbital boş. d^{10} konfigurasiýa eýe bolan ionlar Ag^+ , Zn^{+2} , Cd^{+2} we Hg^{+2} Δ ululyk ligandalaryň tebigatyna bagly.



Spektrohimiki hatar

K.m.t. kompleksiň magnit häsiýetlerini we beýleki häsiýetlerini düşündirýär.

MOM – usulynda k.e.g we L–ň strukturasy öwrenilýär.



14. Molekulýarara täsirleşmeler

Bolejikleriň arasyndaky aralyga we maddalaryň arasynda özara dartýşma güýjüne baglylykda madda gaty, suwuk ýa-da gaz şekilli ýagdaýda ýerleşip biler. Ýeterlik pes temperaturada madda gaty halyna ýerleşýär. Kristal ýagdaýda maddalaryň arasyndaky aralyk bölejikleriň özleriniň tertibine barabardyr. Kristallary düzyň bölejikleriň hereketi örän kesgitlidir. Bölejikleriň arasyndaky hereket edýän güýç olary golaýda deňagramly ýagdaýda saklaýar. Şonuň üçinem bu ýerlere bölejikleriň barmagynyň ähtimallygy maksimaldyr. Bu ýagdaý kristal jisimleriň hususy formasynyň we görnüşiniň hem-de süýmä garşylygynyň bolmagyny şertlendirýär.

Kristallaryň eremeği netijesinde suwuklyk emele gelýär. Suwuk maddalar kristal maddalardan bölekleriniň ýerleşişleri boýunça tapawutlanýarlar,

Gaty we suwuk maddalar köplenç kondensirlenen ýagdaý umumy adalga bilen birleşdirilýär.

Bugarma (gaýnama) netijesinde madda gaz şekilli ýagdaýa geçýär. Bu ýagdaýda maddalaryň arasyndaky aralyk olaryň ölçeginden geçýär. Şonuň üçinem olaryň arasyndaky özara täsirleşme güýji azdyr. Bölejikler arkaýyn öz orunlaryny üýtgedip bilýärler. Eger-de gaty maddada ähli bölejikler bütewi agregaty, suwuklyklar bolsa iri hem-de berk agregatlary köp mukdarda emele getirse, onda gazlarda 2-5 molekuladan durýan bölejikler duş gelip, olaryň sany deňeşdirilende örän azdyr. Şonuň üçinem olaryň arasyndaky dartýşma güýji biri-biriniň töwewreginde şarlardan azdyr.

Özbaşdak maddanyň ýagdaýy we häsiýeti temperatura we basyş bilen kesgitlenýär. Ulu bolmadyk başyşda we ýeterlik ýokary temperaturada madda gaz şekilli ýagdaýdadyr, pes temperaturada ol gaty, aralyk temperaturada suwuk ýagdaýdadyr. Şuňa laýyklykda maddanyň faza disgrammasy üç meýdandan durýar.

Gaz şekilli ýagdaý.

Madda gaz şekilli ýagdaýda ähli göwrümi doldurýar, gabyň formasyny alýar, güýçli birjynsly garyndyny emele getirýär. Gazlaryň bu häsiýeti aýratyn molekulalaryň biri-birinden daşda eremekligi bilen düşündirilýär. Gazlarda molekulalar aýlawly hereket edýärler. : şonda köp sanly çaknyşmalar bolýar.

1mol gaz üçin 10^{20} çaknyşma bolýar. Gazlarda molekulýar haotik herket edýärler.

Gazyň tutýan göwrüminden, giňişligiň göwrümi molekulalaryň öz eýeleýän göwrümünde, adaty şertlerde az . Gaz suwuklyga kondensirlenende onuň göwrümi peselýär :

Ideýal gaz halynyň deňlemesi :

Mendeleyew-Klaýpeýronyň deňlemesi ;

Uniwersal gaz hemişeligi

Ideýal gazlaryň garyndysynda parsial basyş .

3 sany 1 ltr gapda: 1 –100mm sim. Süt. Wodorod

2 –600mm sim. Süt kislorod .

3 –900mm sim. Süt. Azot .

$p = (100\text{mm sim. Süt} + 600\text{mm sim. Süt} + 900\text{...}) = 1600\text{mm sim.süt} .$

Egerde gazlaryň garyndysy n_1, n_2, n_3 –mol dürli komponentleri saklaýar. Garyndyda mol sany $n = n_1 + n_2 + n_3 \dots n_n$

(1) –y (2) –ä bölüp alarys :

Bu diňe ideýal gazlaryň garyndysy üçin ulanarlyklydyr.

15. Gazlaryň kinetiki teoriýasy

Bu ýerde: P –basys ,

N –gazyň molekulasyňyň (1sm^3) sany,

m –massa ,

V^2 –orta kwadrat deňleme ;

Güýcli elektrolitleriň erginlerindäki ionlaryň elektrostatiki täsir edişmekleri, köp gatnaşyklarda bu elektrolitleriň häsiýetini görkezýän konsentrasiýanyň deregine, aktiwlik diýen ululygy kabul etmäge getirýär. Aktiwlik –bu ionlaryň täsir edişmeklerini hasab alnyp düzedilen hakyky konsentrasiýadyr.

Ýagny :

Bu ýerde: f_a –maddanyň eksperimental kesgitlenýän aktiwliginiň koeffisiýenti. f_a –nyň bahasy hemiş 1-den kiçidir ýa-da oňa deňdir. (Gowşadylan erginlerde we gowşak elektrolitlerde $f_a = 1$)

Tebigat matematikanyň dili bilen gepleýär. Bu diliň harplary tegelek, üçburçluk, we beýlki matematiki figuralar.

Kristal düşünjesi kesgitli formada mongram bolmalydyr. Kristal maddalaryň häsiýeti anizotropiýadyr.

Anizotropiýa –dürli ugurlarda kristal maddalaryň häsiýetiniň düriligidir.

(Berkligi, ýylylyk geçirijiligi, gysylmagy we beýlekiler.)

Kristallaryň formasy barada maglumatlary geometriki kristallografiýa öwrenýär. Bu ylym XVIII asyrdan ösüp başlady, onuň esasynda iki sany kanun ýatýar.

Iki granly burçlaryň hemişelik kanuny we bütin sanlar kanuny. Kristalyň kwars dürli formasynda gramlaryň arasynda burç deň. Meselem : a we b we c 90

Kristal gözenekleriň tipi :

1. Atom (kowalent) kristal gözenek. Oňa, almaz, kremniý we käbir karbitler we silisitler degişlidir. Atom Kristalyň strukturasynda gigant molekulany emele getirýär. Kowalent baglanşyk örän berk, olar gaty, kyn ereýän az uçujy bolýar.
2. Molekulýar kristal gözenek onda molekulalar –ara güýç arkaly baglanşandyr. Oňa gaty wodorod, hlor, CO_2 we beýlekiler, adaty ýagdaýda gaz halyndaky maddalar. Molekulýar kristal gözenek maddalar uçujy, gaty, ýeňil ereýän maddadyr. Aýratynam olaryň eremek, gaýnamak t-ry pes, molekulalary polýar däldir.
3. Ion kristal gözenek olarda ionalryň arasynda baglanşyk berk ýokary eremek t-a gaz uçujylyk gatylyk mahsusdyr.
4. Metalliki kristal gözenek. Şeýle gözenekleriň düwünlerinde metallaryň položitel ionlary ýerleşýär, walent elektronlar olaryň arasynda dürli ugurlarda hereket edýärler. Şeýle ugurly hatarlar uly elektrik geçirijilige we ýokary plastiklige eýedir.

Polimorfizm. Daşky şertlere baglylykda şol bir madda simmetriýasy we kristal strukturasy dürli bolup biler. Berlen maddanyň iki ýa-da birnäçe kristalliki strukturasy bolsa, polimorfizm diýilýär. Meselem, grafit, almaz, karbin.

Kristal gözenegiň energiýasy :

Z, r –ionlaryň zaryady we radiusy.

α, q – konstantalar, eger-de V_0 ž/mol aňladylsa $\alpha = 1,214 \cdot 10^5$, $q = 34,5$

ν -kristalyň formasynda ionlaryň jemi sany ;

16. Orta däl maddalaryň esasy struktura tipleri

Kristallarda atomara (ionara) aralygyň häsiýeti boýunça burçly, zynjyrlý, gatlakly we koordinasion strukturany tapawutlandyrýarlar.

1). Zynjyrlý molekulalaryň gözenek Se we Te eýedir. Gatlakly molekulalaryň gözenegine grafit eýe.

Düpli maddalaryň häsiýetleri öwrenilende içki molekulýara täsirleşmelerden hem başga, doýgunlyk, uly energetiki effekt we

ýörite häsiýetli şertlendir, maddalaryňmolekulalarynyň arasynda özara täsiri hasaba almalydyr.

Gazlaryň giňelme, kondensiýada, adsorbsiýa, eremek we köp beýleki hadysalarda hut şu güýçler ýüze çykýar. Köplenç bu güýçlere Wan – der – Waals güýçler diýilýär. Molekulýara özara täsir elektriki tebigata eýedir; ol himiki energiýadan uly aralykda ýüze çykmagy hem – de doýgunlyk ýoklugy we ýörite häsiýeti, azajyk energiýasy bilen häsiýetlendirilýär.

Molekulalaryň arasynda uly r aralykda, haçanda elektron gatlarlar örtülme, onda diňe dartýşma güýji ýüze çykýar. Eger – de molekulalar polýar bolsa, onda elektrostatiki özara täsir ýüze çykýar, oňa oriýentasion effekt diýilýär. Ol molekulanyň dipol momenti μ näçe uly boldugyça şonça hem uly bolýar. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen bu täsir gowşaýar, sebäbi ýyllyk hereketi molekulalaryň özara oriýentasiýasyny bozýar.

Oriýentasion özara täsiriň energiýasy üçin aşakdaky gatnaşyk berlen:

$$U_{or} = \frac{-2\mu^4 N_0}{3RT r^6} \quad (1)$$

bu ýerde:

N_0 – Awogadro sany, R – reniwersal gaz hemişeligi, we T – absolýut temperatura. Bu deňleme ýokary temperaturada we uly bolmadyk basyşda dogrudyr.

Eger – de maddanyň molekulalary polýar däl bolsa, onda oriýentasion effekt ýokdur. Ýöne, goňşy bölejikleriň meýdanyna düşüp (molekula, atom, ion), molekulalar polýarlaşýar; olarda indusirlenen dipol momenti ýüze çykýar. Molekula näçe aňsat deformirlendigiçe induksion effekt hem güýçli ýüze çykýar. Şeýle molekulalaryň özara täsirleşme energiýasy μ ulalmagy we r ölçmegi bilen çalt peselýär, ýöne ol yemperatura bagly dälidir.

Induksion (deformasion) özara täsiriň energiýasy:

$$U_{ind} = \frac{-2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (2)$$

Oriýentasion we induksion özara täsirler diňe Wan – der – Waals dartýşmasyny emele getirýärler. Ne we Ar ýaly maddalar üçin

bu iki ululyk hem nula deň (bu maddalaryň bölejikleri polýar däl elektron gatlaklary hem örän berk); ýöne oňa garamazdan asyly gazlar gysylýarlar. Bu bolsa ýene – de bir molekulýarara güýçleriň barlygyny görkezýär. Goý iki sany asyly gaz bar diýeliň. Olarda zaryadlaryň statiki paýlansyna seredemizde, onda bu atomlar biri birine täsir etmeli dälidirler. Ýöne tejribe we kwant nazaryýetiniň görkezşi ýaly, islendik şertlerde (absolyut nul temperaturada) atomda saklanýan bölejikler üznüksiz hereketde bolýarlar.

Elektronlaryň hereketi hadysasynda atomyň içinde zaryadlaryň paýlansy simmetriki däl, onuň netijesinde mgnowen dipollar ýüze çykýar. Molekulalar ýakynlaşanda bu mgnowen dipollaryň hereketi garaşsyz bolmagyny bes edýär, bu dartýşmany ýüze çykarýar. Mgnowen dipollaryň özara täsiri – molekulýarara dartýşmanyň üçünji çeşmesidir. Bu täsir – kwantmehaniki häsiýete eýe boldy, dispersion effekt diýen ady aldy, şeýle hem elektrik zaryadlaryň yrgyldysy ýagtylygyň dispersiýasyny we dürli tolkun uzynlyga eýe bolan şöhlesiniň dürli döwürmegine getirýär.

Dispersion özara täsiriniň nazaryýeti 1930 – njy ýylda London tarapyndan işlenip düzüldi. ýokary aýdylanlardan dispersion güýçleriň islendik maddanyň bölejikleriniň arasynda hereket edýändigini gelip çykýar. Olaryň energiýasy takmynan şu deňleme bilen aňladylýar.

$$U_{disp} = \frac{-3h\nu_0\alpha^2}{4r^6} \quad (3)$$

bu ýerde:

h – Plankyň hemişeligi.

ν_0 – E_0 energiýa jogap berýän, yrgyldynyň ýygylgy (yrgyldaýan bölejigiň nul energiýasy $E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$ gatnaşyk bilen aňladylýar).

α – polýarlaşma.

$h\nu_0$ – ululygyň takmynan bahasy ionlaşma energiýasyna deň diýip hasaplap bolar.

Birmeňzeş molekulalaryň arasynda oriýentasion, induksion we dispersion güýçleriň ululyklary.

8 –nji tablisa

Molekulalar	Özara täsir		
	Oriýentasion	Induksion	Dispersion
CO	0.0034	0.057	67.5
HCl	18.6	5.4	105
HBr	6.2	4.05	176
HI	0.35	1.68	382
NH ₃	84	10	93
H ₂ O	190	10	47

1 – nji jetwelde käbir maddalar üçin Wan – der – Waals güýçleriniň bahalary getirilen. Bu maglumatlar aşakdaky ýagdalara şaýatlyk edýär.

1) Dispersion effektiň uly we polýar däl hem – de az polýar molekulalar üçin esasy rol oýnaýar.

2) Güýçli polýar molekulalar üçin uly rol oýnaýar.

3) Induksion effektiň güýji uly däl.

Oriýentasion, induksion we dispersion özara täsirleri goşup we ähli hemişelikleri birleşdirip (1), (2) we (3) deňlemeler laýyklykda molekulýarara dartýşmanyň energiýasyny alýarys.

$$U_{dart} = -\left(\frac{n}{r^6}\right) \quad (4)$$

$$\text{bu ýerde } n = \left(\frac{2\mu^4 N_0}{3RT}\right) + 2\alpha\mu^2 + \left(\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4}\right)$$

Şeýlelikde, dartýşma güýji molekulýarara aralygyň altynjy derejesine ters proporsionaldyr. Molekulalaryň arasynda az aralykda, haçanda olaryň elektron gatlaklary güçli örtülse, onda ýadronyň we elektronyň elektrostatiki itekleşmesi we olaryň özara dartýşmasy uly bolýar, itekleşme güýji ýüze çykýar. Bu güýçleriň emele gelmegine kö faktlar, suwyklyklaryň we gaty jisimleriň az gysylmagy.

Molekulalaryň itekleşme energiýasy şu deňleme bilen aňladylýar.

$$U_{itek} = \frac{m}{r^{12}} \quad (5)$$

bu ýerde m – položitel hemişelik itekleşme konstanty.

(5) deňlemeden görnüşi ýaly, itekleşme güýçleri örän az aralykdan ýüze çykýar we r kemelmegi bilen örän çalt ösýär.

Molekulalaryň arasynda özara – täsirň doly energiýasy

$$U = U_{dart} + U_{itek} \quad (6)$$

ýa – da (4) we (6) deňlemelere laýyklykda

$$U = -\left(\frac{n}{r^6}\right) + \left(\frac{m}{r^{12}}\right) \quad (7)$$

Bu deňlemä Lennarda – Jonsyň deňlemesi diýilýär.

II Bölüm. Kwant himiýanyň esaslary

1. Kwant himiýanyň matematiki apparaty. Operatorlaryň ,olaryň hususy bahalary we hususy funksiýalary

\hat{A} operator diýip islendik f funksiýadan (sandan,ululykdan) oňa degişli fuksiýany (sany,ululygy) alýan düzgüne ýa-da kanuna aýdylýar.

Bize operator düşüňjesi öňden bellidir.Meselem, köpeltmek (*), goşmak (+) differensirmek (d/dx),integrirmek (\int) we beýleki operatorlar.Operatorlar dürli görnüşler bilen belgilenýär : ýogyn harplar , tablisa , matrisa.

Biz operatorlary şeýle belgileýäris :

\hat{A} , B . Meselem $\hat{A} = d/dx$

Bu ýerde \hat{A} differensirmek operatory. Operatoryň täsirini görkezeliň.

$$\hat{A}f = \varphi$$

(1).

$$\hat{A} = d/dx \quad \text{we} \quad f(x) = \sin x . \quad \text{Onda}$$

$$\hat{A}f(x) = (d/dx) \sin x = \cos x \quad (2).$$

Ýagny d/dx operator $\sin x$ fuksiýany $\cos x$ fuksiýa geçýär.

Eger aşakdaky gatnaşyk ýerine ýetirilse

$$\hat{A} (C_1 f_1 + C_2 f_2) = C_1 \hat{A} f_1 + C_2 \hat{A} f_2 \quad (3).$$

Onda \hat{A} operator çyzykly operator diýilýär.

Bu ýerde C_1 , C_2 hemişelikler , \hat{A} we B operatorlaryň jemi we köpeltmek hasyly aşakdaky deňlemeler bilen kesgitlenýär :

$$(\hat{A} + B)f = \hat{A}f + Bf \quad (4).$$

$$\hat{A} B f = \hat{A} (B f) \quad (5).$$

Eger iki f_1 , f_2 funksiýa we operator üçin deňleme bar bolsa

$$\int f_1 \hat{A} f_2 dv = \int (\hat{A} f_1) * f_2 dv = \int (f_2 * \hat{A} f_1) dv$$

(ýagny integralyň aşagyndaky f_1 we f_2 funksiýalaryň ýerlerini çalşyp bolýar), onda \hat{A} operatora ermit operator diýilýär

Operator deňlemä seredeliň

$$A = \sin x , \quad B = d/dx , \quad f = x^2$$

$$AB(x^2) = \sin - \frac{d}{dx}(x^2) = \sin 2x \quad (6).$$

$$BA(x^2) = \sin - \frac{d}{dx}(x^2) = 2 \cos x^2 \quad (7).$$

Görşimiz ýaly :

$$AB(x^2) \neq BA(x^2) \quad (8).$$

Eger-de başga mysala salgylansak onda alarys

$$ABf = B Af$$

(9).

Şonuň üçin operatorlar kommutirleýji ýada kommutirleýji däl diýip atlandyryrlar.

Iki A we B operatorlar kommutirleýji diýip atlandyryrlar eger islendik çäklendirilen f funksiýa üçin,

$$ABf = B Af \quad (10).$$

Deňleme erin etirilse ýagny $AB = BA$ we kommutirleýji däl eger $AB \neq BA$ $[AB - BA]$ operator kommutator diýip atlandyrylýar we $[A, B]$ bellik bilen bellenilýär.

Ýokarda goýylan soraga gaýtadan seredenimizde A we B ululygy belli baha almaklary üçin şol ýagdaýdaky tolkun funksiýa A we B operatorlaryň hususy funksiýasy bolmaly ýagny aşakdaky iki deňleme ýerine ýetirilmeli

$$Af = af \quad \text{we} \quad Bf = bf \quad (11).$$

Kwant himiýanyň ikinji postulatyna laýyklykda her dinamiki üýtgeýän ululuga çyzykly operator degişli edilýär .Bu düzgünnama deňşililigi düzgüni diýilýär.

Esasy fiziki –himiki operatorlara seredeliň, klassiki mehanikada ulgamyň häsiýetleriniň koordinatrlary we impulsrlary görkezilmegi arkaly aňladylyşy kwant himiýada operatorlar koordinatrlaryň we impulsrlaryň operatorlary arkly aňladylýar.

Meselem koordinatyň opertory göni koordinatyň özi we onuň islendik funksiýa täsiri ony r köpeltmegine aňladýar ýagny

$$Rf = rf \quad (12).$$

Impulsiň operatory P onuň proyeksiýalarynyň opertorlarynyň üsti bilen kesgitleenýär:

$$P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (13).$$

$$P_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad (14).$$

$$P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (15).$$

Meselem

$$P_z \psi(x) = -i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial z} \quad (16).$$

islendik dinamiki üýtgeýän ululuklardan alynan $F(q, p)$ funksiýa şu funksiýanyň klassiki aňlatmasyndan alynýan operator bilen çalyşylýar,

$$F(q, p) = F(q, p) \quad (17).$$

$$\hat{A}f = af \quad (a - \text{hemişelik})$$

Köplenç \hat{A} operatoryň täsirinden f funksiýa üýtgeýär, ýöne deňlemiden görnüşi ýaly $\hat{A}f = af$ deňdir f funksiýany a sana köpeldilýär. Eger berilen a ululyk üçin deňlemäniň çözüşi bar bolsa, onad a ululygy \hat{A} operatoryň hususy bahasy diýilýär, f funksiýany bolsa hususy funksiýasy diýilýär. Meselem, differensirleme operator d/dx we funksiýa $f = e^{ax}$ üçin

$$(d/dx)e^{ax} = ae^{ax} \quad (18).$$

Hemme ylymlar biri-biriniň usullaryny, apparatyny giňden ulanýarlar. Meselem, himiýa matematikany we fizikany giňden peýdalanýar. Fiziki himiýa, biohimiýa, geohimiýa we beýleki ylymlaryň barlygy hem şuny subut edýär. Şu nukdaý tarapdan biz käbir öňden size mälim bolan maglumatlary ýada salalyň. Biz maddalaryň onlarça, ýüzlerçe fiziki – himiki häsiýetlerini bilýäris. Käbir häsiýetler bir san bilen aňladylýar. Meselem, massa 5g, göwrümi 10 m^3 . Şeýle ululyklara skalýar ululyklar diýilýär. Ýöne käbir ululyklary, hadysalary häsiýetlendirmek üçin diňe bir ululygy dälde eýsem onuň ugruny hem görkezmek bolýar. Meselem, elektronyň tizligi, molekulanyň dipol momenti. Giňişlik üç ölçegli bolany sebäpli üç ugur bellidir – x , y , z ugurlar. Üç ugruň barlygy sebäpli käbir ululyklary üç san bilen bellemeli bolýar. Meselem, himiki böljigiň impulsy – P_x , P_y , P_z (üç sany bolýar). Şunuň ýaly ululyklara wektor ululyklar diýilýär.

Himiýanyň öwrenýän maddalaryna köplikler diýip hasap etse bolar. Ol köplikleriň elementleri bolup atomlar, molekulalar, ionlar, kompleksler, zaryadlar hyzmat edýärler. Maddalaryň dürli fiziki – himiki häsiýetleri bolsa bu çemeleşmede atomlaryň, molekulalaryň, köplikleriniň, sanlar, wektorlar, matrisalar we tenzolar serpikdirmeleri bolýar.

Goý her molekula brutta formula bilen kesgitlenýän bolsun: CO_2 , H_2O , C_2H_6 we ş.m. Her brutta formula bu tertipli sanlar toplumy. Eger –de birinji ýerde wodorod atomlarynyň sanyny ýazsak, ikinji ýerde uglerodyň, üçünji ýerde kislorodyň onda görkezilen birleşmelere şu toplumlar degişli bolar – (0,1,2), (2,0,1), (6,2,0).

Ýa-da bellik girizip Δ – laplasyň operatory

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (19).$$

Kinetiki energiýanyň operatory aşakdaky görnüşi alýar :

$$\hat{T} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (20).$$

Diňe x bölegini ýazsak

$$\hat{T}_x = - \frac{\hbar^2}{2m} * \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (21).$$

Klassiki ulgamyň umumy energiýasy E deň :

$$E = T + V \quad (22).$$

Kwant himiýada umumy energiýanyň operatory \hat{H} (Gamiltonyň operatory) kinetik energiýanyň \hat{T} we potensial energiýanyň \hat{V} operatorlarynyň jemine deň :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (23).$$

Potensial energiýa $V = V(q, t)$ diňe koordinataryň we wagtyň funksiýasy üçin operator \hat{V} klassiki aňlatma bilen gabat gelyär , ýagny

$$\hat{V} = V(q, t) \quad (24).$$

Operatorlary gurnamagyň dzagznlerinden kwant himiýanyň klassiki mehanikanyň gerekligine mätäçligi görüňýär

Impulsyň momentiniň operatoryna seredeliň. Klassiki mehanikada

$$\hat{M} = [\vec{r} \times \vec{p}] \quad (25).$$

Sferik koordinatalarda \hat{M}_2 ýönekeý görnüşi bar :

$$\hat{M}_2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (26).$$

Bu şert diňe \hat{A} we \hat{B} operatorlar kommutirlenende ýerine ýetirilýär.

Ýene bir gezek jemläliň : kommutirleýji operatorlaryň umumy hususy funksiýalary bar, kommutirleýji däl operatorlaryň hususy funksiýalary dürlü.

Birmeňzeş atly koordinat we impulsyň proeksiýasy barada belli bir baha almaýarlar , sebäbi olara deňişli operatorlar kommutirleýji däl :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]f = (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})f = -i\hbar \left(x \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} x \right) f = i\hbar f$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \neq 0 \quad (27).$$

$$[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \neq 0 \quad (28).$$

Elektronyň spininiň operatoryny ýazalyň . Elektronyň spini baradaky düşünje klassiki mehanikada ýok. Ýöne \hat{S}^2 we $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ arasyndaky gatnaşyklar $\hat{M}^2, \hat{M}_x, \hat{M}_y$ we \hat{M}_z özara meňzeş.

Kommutirleýji \hat{S}^2 we \hat{S}_z operatorlara diňe 2 hususy funksiýalar deňişli. Bu funksiýalar α we β bilen belgilenýärler we aşakdaky gatnaşyklara kanagatlandyrýarlar :

$$\hat{S}_z \alpha = +\frac{1}{2} \hbar \alpha \quad (29).$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \quad (30).$$

2. Kwant himiýanyň psotulatlary

Birinji postulat. Ulgamyň islendik ýagdaýy ony emele getirýän bölejikleriň koordinatlaryna we wagta bagly bolan haýsy hem bolsa

$\varphi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, t)$ funksiýa bilen hasiýetlendirilýär.

φ - ýagdaý funksiýa ýa-da tolkun funksiýa diýilýär.

$|\Psi^2| d\tau$ ulgamyň $d\tau$ göwrümünde himiki bölejigiň bolmak ähtimallygyny kesgitleýär.

Ýagdaý funksiýa şeýle şertleri kanagatlandyrmaly:

ýeke bahalyk, çäklilik we üznüksizlik.

kwadratyndan integral alynmaly

$$\int |\Psi^2| d\tau = 1 \quad d\tau - \text{göwrüminiň elementi}$$

Ikinji postulat. Her bir dinamiki üýtgeýän ululyga (koordinataç energiýa we ş.m.) çyzykly operator degişli edilýär. Klassiki mehanikanyň ululyklarynyň arasyndaky funksional gatnaşyklar kwant himiýada operatorlaryň arasyndaky gatnaşyklar bilen çalyşylýar.

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

$$P_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{ýa-da} \quad P_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Üçinji postulat. Ýagdaý funksiýa aşakdaky deňlemäni kanagatlandyrmaly

$$\hat{H}(P, q, t) \Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$$

(1).

Bu deňlemäni Şredinger 1926-njy ýylda postulat hökmünde ýazypdyr. Stasionar ýagdaý üçin Şredingeriň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$\hat{H}(p, t)\Psi(q) = E\Psi(q)$$

(2).

Şredingeriň deňlemesiniň manysyny göz önüne getirmek üçin biz şeýle gatnaşyk ýazylyar :

$$T \sim \Psi^I \quad T - \text{kinetik energiýa} \quad (3)$$

Eger E energiýanyň bir bahasyna birnäçe $\Psi_1, \Psi_2 \dots$ degişli bolsa ,onda bu ýagdaýa ownan ýagdaý diýilýär .

Dördünji postulat . Eger ulgam $\Psi_1, \Psi_2, \dots \Psi_n$ ýagdaýlarda bolup bilýän bolsa ,onda ol

$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 \dots + C_n\Psi_n$ ýagdaýda hem bolup biler

C_1, C_2, \dots hemişeli sanlar

Bäşinji postulat . Kwant himik operatory λ , ψ ýagdaýyndaky fizik- himik ululygyň orta bahasy aşakdaky gatnaşyk bilen kesgitlenýär .

$$\bar{\lambda} = \int \Psi^* \lambda \Psi dr$$

Bu formuladan , Meselem, ψ ýagdaýda sistemanyň umumy energiýasy deň :

$$\bar{E} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr$$

Altynjy postulat. Spini ýarymbitin bolan bölejikler ulgamynyň tolkun funksiýasy islendik 2 bölejigiň koordinatalarynyň üýtgemegine oňnositel antisimmetrikdir :

$$\Psi(q_1, q_2, \dots q_i \dots q_n) = -\Psi(q_1, q_1, \dots q_i, \dots q_i, \dots q_n)$$

Elektronlaryň tolkun funksiýasynyň antisimetriýalygy elektronlaryň birmeňzeşliginden soň gelep çykýar.

Postulatlary kesgitlänimizden soň biz olaryň esasy mazmunly ýerlerine has giň seredeliň .

Bize belli bolan difraksiýa tejribede fotokagyzyň garalmagy elektronlaryň sanyna proporsional (meýdan birligi göz önünde tutulýar).

Netijede fiziki taýdan görüňän ululyk ψ funksiýa däl –de onuň kwadraty we şonuň üçin hyýaly birligiň formulalarda bolmagy nazaryýet gapma – garşylyga getirmeýär.

Köplenç elektronlaryň giňişlikde bolmagynyň ähtimallygy buluda meňzeş nokatlar köplügi görnüşinde suratlandyrylýar. Belli bir göwrümde nokatlar näçe köp bolsa, ýagny bulut dykyz bolsa şol ýerde elektron köp wagtyny geçirýär. Nirede elektrony tapmak kyn bolsa , şol ýerde bulut seýrek. Himikler “ elektron buludy “ diýen sözlemi ulanýarlar. Biz hem şony ulanýarys. Ýöne elektron bulut elektronyň şekili däl-de , onuň giňişligiň dürli ýerlerinde bolmak ähtimallyklarynyň ýaýramagynyň aýdyň şekili, ýagny elektronyň hereketiniň ýagdaýyny görkezýär. Köplenç ψ funksiýa käbir çäklendirmeler girizýär. Tolkun funksiýa kesgitleniş ýerlerinde aşakdaky şertleri kanagatlandyrmaly :

- Ýeke bahalylyk
- Üznüksizlik we üznüksiz differensizlenmek
- Çäklilik
- Kadalaşan

Soňky şert aşakdakyny aňladýar :

Elektronyň bolýan ýerlerinde ony tapmaklygyň ähtimallyklarynyň jemi bire deň (bu hakyky hadysanyň ähtimallygy), onda :

$$\int |\Psi(x,y,z)|^2 dv = 1$$

Getirilen aňlatma tolkun funksiýasynyň kadalaşan şerti diýilýär.

Superpozisiýa (goşulma) düzgüni kwant himiýanyň esasy düzgünleriniň biridir. Onuň manysyny şeýle düşündirse bolar :

Goý haýsy hem bolsa sistema ψ_1 ýagdaýda , ol ýagdaýdaky fiziki-himiki ululygyň bahasy kesgitli λ_1 we ψ_2 ýagdaýda hem λ_2 .Onda λ ululygy ölçesek ýa λ_1 ýa-da λ_2 bahany alarys .

3. Dürli ýagdaýlaryň arasyndaky geçişleriň kwant himiýasy

Saýlama düzgüni. Ululyklaryň orta bahalary. Elektromagnit şöhlelenmäniň täsiri netijesinde geçiş.

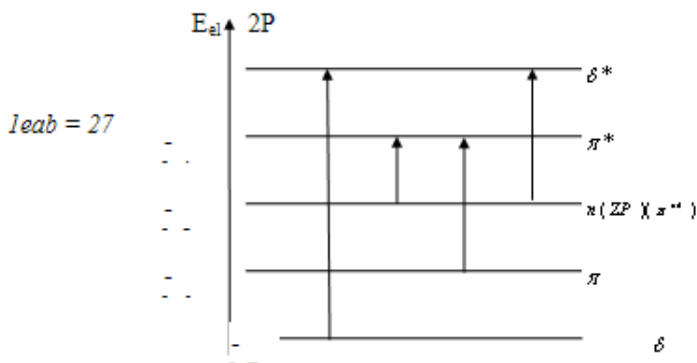
Atomlaryň we molekulalaryň elektronlarynyň energiýasy, olaryň E_{el} , ýagny ýadrolaryň bir-birine otnositel yrgyldy energiýasy E_{yrg} , molekulanyň aýlaw hereketi energiýasy E_{ayl}

$$E = E_{el} + E_{yrg} + E_{ay} + E_{el.yrg} + E_{el.ayl} + E_{yrg.ayl}$$

(1).

Saýlama düzgünler – bu elektronlaryň bir ýagdaýdan başga ýagdaýa geçiş düzgünleridir.

Atom birliklerinde



Molekula E_2 energiýaly ýagdaýdan E_1 energiýaly ýagdaýa geçende $h\nu$ kwant energiýa goýberilýär (ýa-da ýuwdulýar):

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2).$$

Elektronlaryň bir ýagdaýdan başga ýagdaýa geçişini suratlandyran spektral çyzyklaryň beýiklikleri (ýa-da çuňluklary) aşakdaky formula bilen aňladylýar :

$$\bar{\mu}_{ij} = \int \Psi_i \hat{\mu} \Psi_j d\tau \quad (3).$$

Mukdar (san) taýdan deňeşdirmek üçin (1) integralyň ululygy elektronlaryň geçiş ähtimallygyna ýa-da spectral çyzyklaryň beýikliklerini görkezýär.

Integralyň matematiki manysyny göz önünde tutup, orbitallaryň giňişlik gurluşyna seredip μ_{ij} ululygyna oňnositel bahalar bolar.

Saýlama düzgünleri ýazalyň:

Bir orbitaldan başga orbitala diňe ýeke elektrona geçmäge rugsat berilýär.

Simmetriýa boýunça diňe aşakdaky geçişlere rugsat berilýär:

$g \leftrightarrow u$

$+\leftrightarrow +$

$-\leftrightarrow -$

$g, u, +, -$ simmetriýa operasiýalary.

g, u - inwersiýa operasiýasy bolup simmetriýa merkezinde amala aşyrylýan operasiýa.

g - simmetriýa merkezinden geçenimizde electron tolkunynyň fazasy üýtgemeyär.

$+, -$ simmetriýa tekizliginde amala aşyrylýan operasiýa.

$+$ - simmetriýa tekizliginde orbital serpikdirilende faza üýtgemeyär.

$-$ faza üýtgeýär.

Ψ_i, Ψ_j - molekulalaryň dürli orbitallarynyň tolkun funksiýalary.

Bu funksiýalar $\delta, \delta^*, \pi, \pi^*, n, \dots$ funksiýalarydyr. Her molekulany, onuň orbitallaryny, elektronlaryň bir orbitaldan başga orbitala geçişlerini matrisa görnüşde ýazsa bolýar:

$$\begin{pmatrix} \pi \rightarrow \pi^* & \delta \rightarrow \delta^* \\ n \rightarrow \pi^* & n \rightarrow \delta^* \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \int \delta^b \hat{\mu} \delta^d d\tau & \int \pi^b \hat{\mu} \pi^d d\tau \\ \int \pi^b \hat{\mu} \pi^d d\tau & \int \pi^{b-d} \hat{\mu} \pi^d d\tau \end{pmatrix}$$

Şredingeriň molekula deňlemesi we elektron tolkun deňlemeleriniň çözüliş usullary

Ýönekeý molekula H_2 bir elektron we 2 proton saklaýar. Tolkun funksiýasy bolsa 9 üýtgeýän ululyklary saklaýar. Bu ýagdaýdan çykamak üçin elektronlaryň we ýadrolaryň hereketini aýratyn seredilýär. Şeýle bolmak mümkin sebäbi ýadrolar elektronlardan has agyr ($m_H / m_e \approx 2000$) we elektronlar çalt öz hereketini ýadrolaryň hereketine uýgunlaşdyrýarlar.

Bu elektronlaryň we ýadrolaryň hereketiniň bölünişi 1929-njy ýylda . Born we Oppengamer hödürlepdirler. Molekula spektstkopiýanyň tejribesi hem aýlaw, yrgyldyly we elektron energiýanyň hersini aýratyn seretmelidigini subut edýär. Bularyň hemmei Born – Opengamer (Adiabatik ýakynlaşma) gowy ýakynlaşmadygyny görkezýär. Molekulanyň umumy gamiltoniany degişli kinetik (k) we potensial (p) energiýalaryň jemine deň:

$$\hat{H} = \hat{T}_y + \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ey} + \hat{U}_{yy} \quad (1)$$

Bu ýerde e,y indeksler deňişlilikde elektronlary we ýadrolary aňladýar.

Atom birliklerinde gamiltoniany doly görnüşini ýazalyň:

(2)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum \frac{1}{M_i} \Delta_i = \frac{1}{2} \sum \Delta_i + \sum \frac{1}{r_{ij}} - \sum \frac{Z}{|r_i - R_j|} + \sum \frac{Z_j Z_I}{|R_j - R_I|}$$

Eger (1) aňlatmadan kinetik energiýa deňişli agzasyny aýyrsak (sebäbi ýadrolaryň massasy has uly we şonuň üçin $T \approx 0$), onda galan bölek hereketsiz ýadrolar üçin gamiltoniýany diýilýär.

$$\hat{H}_e = \hat{H} - \hat{T}_y \quad (3)$$

\hat{H}_e operator elektronlaryň we ýadrolaryň

ýerleşişine bagly, sebäbi olardan U_{ey} bagly, ýöne takyk ýadro gurluş üçin üýtgeýän ululyk hökmünde diňe elektronlaryň kordinatolaryny saklaýar.

Soň adiabatik ýakynlaşmany ulanýarlar. “Adiabatik” grek sözi bolup “ýapyk” diýmegi aňladýar.

Adiabatiklik kriteriýasine seredeliň. Spektroskopiýadan belli bolşy ýaly elektronlaryň häsiýetlendiriji ýygylyklary spektriň görünýän we ultramelewşe erginlerine deňişli bolsa, ýadrolaryň yrgyldylarynyň ýygylgy infragyzyň ýerlerine deňişli. Şonuň üçin $(v_{el}/v_{ya}) \sim 100$ we adiabatiklik kriteriýasy ýerine ýetirilýär.

Ikinjiden, atomlaryň we molekulalaryň gatlak gurluşy elektronlary tizliklerine görä toparlara bölse bolýar, sebäbi walent (daşky) elektronlaryň we içki elektronlaryň tizlikleri ep-esli tapawutlanýarlar. Häzirki döwürde çalt we haýal elektronlary adiabatik bolmak esasan atomlaryň nazaryýetinden ulanylýar.

Born – Oppengeýmeriň ýakynlaşmasy 1927-nji ýylda himikleriň we spektroskopistleriň pikirlenmeleri netijesinde kwant himiýa esaslanmasyny aldylar.

Şonuň bilen her bir berkidilen R üçin, ýagny her bir berkidilen ýadro ýerleşiş üçin Gamiltoniýň hususy funksiýasy hereketsiz

ýadrolaryň meýdanynda eleltronlaryň hereketleriniň ýagdaýyny suratlandyrýar.

Molekula Born - Oppengeýmeriň ýakynlaşmasynda seredilende kwant himiýada ilki bilen elektron deňlemäni çözüärler, şol bolsa olary ýadrolaryň üýtgemegi üçin peýdalanýarlar.

Kwant himiýanyň köp işleri adiabatik ýakynlaşmada çözülýär diýip aýtsa bolar.Emma, matematiki barlaglaryň görkezşi ýaly elektron azmada ? (elektronýň beli bir bahasyna birnäçe funksiýa degişli) bu ýakynlaşma nädogry bolýar.Bu ýagdaýda adiabatik potensial ýadrolaryň potensial energiýasy manysyny ýitirýär we formal düşünje bolup galýar.

Muňa garamazdan himiýa üçin Born- Oppengeýmeriň ýakynlaşmsy uly ahmiýete eýedir, sebäbi ol molekulalaryň gurluş nazaryýetine birnäçe binaly düşüňjeleri getirýär.Meselem, hemme stereohimik düşüňjeler (baglanşygyň uzynlygy, baglanşyklaryň arasyndaky burçlar, konformasiýa, konfigurasiýa, ýadro simmetriýasy we ş.m.), potensial energiýanyň köpölçegli üsti we potensial döwürk çyzyk hem-de ş.m.

R – parametr bolup hyzmat edýär.

Näbellileri paýlamak usuly bilen Şredingeriň deňlemesi ýazylyar :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (4)$$

Ýakarda ýazylan formula Şredingeriň elektron tolkun deňlemesi diýilýär.

Ýadro üçin bolsa ýazyp bileris

$$(\hat{H}_y + E_e) \Psi_y = E \Psi_y \quad (5)$$

Umumy seredilende mesele göni hereket bilen molekulanyň aýlaw hereketini molekulanyň içki hereketlerinden aýyrmaly. Muny bolsa hereketsiz koordinatalar sistemasynda molekulanyň agram merkeziniň koordinatalaryna geçmek arkaly amala Aşyrylýar.

Matematiki tarapynda durman aýtsak , ýagny göni hereketi aýyrmak molekulanyň elektron we ýadro dykzylygynyň radial-birdeň däl ýerleşmegine getirýär. Aýlaw hereketi bolup aýyrmak bolsa burçly birdeň dældigi esaslandyrýar.

Energiýa taýdan deňeşdirlende aýlaw, yrgyldy we elektron energiýalaryň, ululyklary (meselem H_2 üçin) şeýle özara gatnaşýarlar :

$$E_{el} : E_{yr} : E_{aý} = 1 : \left(\frac{m_e}{M} \right)^{1/2} \frac{m_e}{M} \quad (6)$$

m_e – elektronyň massasy

M – H_2 massasy

(6) – gatnaşyk H_2 üçin aşakdaky netijäni berýär :

$$E_{el} : E_{yr} : E_{aý} = 1 : 1/30 : 1/900 \quad (7)$$

Hemme hereketler göz önünde tutsak

$$E = E_{el} + E_{yr} + E_{aý} \quad (8)$$

Hemme hereketler üçin molekulanyň tolkun funksiýasy

$$\Psi = \Psi_{el} * \Psi_{yr} * \Psi_{aý} \quad (9)$$

Spektraskopiýadan belli bolşy ýaly elektronlaryň häsiýetlendiriji ýygylýyklary spektriň görnüşän we ultramelewşe ýerlerine deňişli bolsa, ýadronyň yrgyldylarynyň ýygylýgy infragyzyly ýerlerine deňişli. Şonuň üçin $(\nu_{ei} / \nu_{ya}) \sim 100$ we adiebatiklik kriteriýasy ýerine ýetirilýär.

Ikinjiden atomlaryň we molekulalaryň gatlak gurluşy elektronlary tizliklerine görä toparlara bölmek bolýar, sebäbi walent (daşky) elektronlaryň we içki elektronlaryň tizlikleri ep-esli

tapawutlanýarlar. Häzirki döwürde haýal we çalt elektronlary adiabatik bolmak esasan atomlaryň nazaryýetinde ulanylýar.

Born – Oppengeýmeriň ýakynlaşmasy 1927-nji ýylda himikleriň we spektroskopistleriň pikirlenmeleri netijesinde kwant himik esaslanmasyny aldylar.

Şonuň bilen her berkidilen R üçin, ýagny her berkidilen ýadro ýerleşiş üçin Gamiltonuň hususy funksiýasy hereketsiz ýadrolaryň meýdanynda elektronlaryň hereketleriniň ýagdaýyny suratlandyrýar.

Molekula Born – Oppengeýmeriň ýakynlaşmasynda seredilende kwant himiýada ilki bilen elektron deňleme çözülýär, şol bolsa olary ýadrolaryň üýtgemegi üçin peýdalanylýar.

Kwant himiýanyň köp işleri adiabatik ýakynlaşmada çözülýär diýip aýtsa bolar. Emma matematiki barlaglaryň görkezşi ýaly elektron azmada (elektronuň belli bir bahasyna birnäçe funksiýa degişli) bu ýakynlaşma nädogry bolýar. Bu ýagdaýda adiabatik potensial energiýasy manysyny ýitirýär we formal düşünje bolup galýar.

Hartri – Fokuň atom orbitallary hemme atomlar we ionlar üçin hasaplanan. Ýöne olar bilen işlemek örän kyn, sebäbi ol orbitallary analitiki görnüşde bolmaýar we san jedwel bolýar. Şonuň üçin birnäçe Hartri – Fokuň funksiýalaryna ýakyn atom orbitallary hödürledi.

Olardan esasy giň ulanylýanlary:

Sleter – Zeneriň atom orbitaly.

$$\psi_{nlm} = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^* - 1} \exp \left(-\xi \frac{r}{a_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (20)$$

bu ýerde N – normirleýji köpeldiji.

Wodorod atomy üçin Şredingeriň deňlemesini düzmek kyn däl. Bir elektron bir platonuň daşynda aýlanýar, ýadrony hereketsiz hasap edýäris, sebäbi onuň massasy elektronyňkydan iki müň esse uly.

Wodorodnyň potensial energiýasynyň aňlatmasyny ýazalyň :

$$U = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (11)$$

r - elektronyň ýadro çenli aralygy, e – elementar zarýad, E_0 – dielektrik geçirijilik. Potensial energiýasyny Şredingeriň deňlemesine goýsak onda wodorod atomy üçin şu görnüşli alarys :

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (12)$$

Şredingeriň deňlemesiniň çözülişniň mysalyna seredeliň.

a) Erkin bölejik

Goy bölejik hemişelik potensially meýdanda hereket edýär. $U = 0$ diýip alalyň. Şredingeriň deňlemesi bu birölçegli hereket üçin ýazylar

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = - \frac{8\pi^2 m E}{\hbar^2} \Psi \quad (13)$$

Bu ikinji derejeli differensial deňlemäni iki funksiýa kanagatlandyrýar :

$$\Psi_1 = N_1 \exp \left[\frac{2\pi i}{h} \sqrt{(2mE)} x \right] \quad (14)$$

$$\Psi_2 = N_2 \exp \left[-\frac{2\pi i}{h} \sqrt{(2mE)} x \right] \quad (15)$$

(N_1 we N_2 - hemişelikler)

Ondan başga bu funksiýalar aşakdaky gatnaşyklary kanagatlandyrýarlar

$$\Psi_1 = \sqrt{(2mE)} \Psi_1 \quad (16)$$

$$\Psi_2 = \sqrt{(2mE)} \Psi_2 \quad (17)$$

Olar Şredingeriň deňlemesi ýaly wajyp häsiýete eýedirler :
Operatoryň täsiri ýene şol funksiýany berýär, ýöne hemişelik sana köpeldien

Esasy agzasy bolan \hat{H}_0 üçin Şredingeriň deňlemesiniň

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (18)$$

Hususy bahalary $E_n^{(0)}$ we hususy funksiýalary $\Psi_n^{(0)}$ degişli $\lambda \hat{H}$ üýtgeме diýilýär. Koeffisient λ belli bir fiziki-himiki manysy bolup biler. Meselem, haçanda atoma ýanda molekula kiçijik elektromagnit meýdany täsir edýän wagty üýtgeме meýdanyň ululygyna proporsional. Şonuň üçin kiçijik meýdanlarda λ koeffisient meýdanyň güýjenmesine gabat gelýär. Bu parametriň kömegi bilen dürli goşantlary tapawutlandyryp bolýar. λ parametriň nola ýakynlaşdygyça üýtgän gamiltoniýň çözügi deň bolýar. Indiki meselelerde biz köplenç $\lambda \rightarrow 0$, $\Psi_i \rightarrow \Psi_i^0$ şertiň kanagatlanýan ýagdaýy gyzyklanarys .

Aşakdaky Şredingeriň deňlemesini çözmeli :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^I) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (19)$$

Özi hem (18) – nji deňlemäniň belli çözügleriniň kömegi bilen takmynan hususy bahalaryň we hususy funksiýalary hasaplamak arkaly. Hususy bahalary E_n we hususy funksiýalary hatara (λ parametr boýunça) dargatýarys.

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 \quad (20)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 \quad (21)$$

Birnäçe matematiki özgertmelerden soň biz gözleýän çözümlerimizi alarys.

4. Şredingeriň molekula deňlemesi we elektron tolkun deňlemeleriniň çözüliş usullary

1927 ý. Hatary özara ylaşyk meýdan usulyny (ÖYMU) hödürledi. Bu usulyň esasy manysy atomyň her elektronunyň beýlekiler bilen ýadro we beýleki elektronlaryň ýüze çykarýan orta meýdany bilen çalşyrylýar. Bu bolsa 2 elektronlaryň koordinatlaryna bagly bolan potensial elektronlara täsiri suratlandyryýan aýratyn elektronlaryň koordinatynyň funksiýasy bilen çalşyrmaga mümkinçilik berýär.

Hataryň usulynda atomyň tolkun funksiýasy ýazylýar.

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)...\psi_n(n) \quad (22)$$

aňlatmanyň ýazgysy $\psi_i(i)$ funksiýalaryň özara bagly dældiklerini göz önünde tutýar. Ýöne (1) ýazylyşy Pauliniň prinsipini kanagatlandyрмаýar. Dogrudan hem iki elektronly sistemanyň funksiýasyny ýazalyň.

$$\psi' = \psi_1(1)\psi_2 \quad (23)$$

Elektronlaryň ýerini çalyşmak täze funksiýa getirýär.

$$\psi'' = \psi_1(2)\psi_2(1) ; \quad \psi' \neq \psi'' \quad (24)$$

Antisimmetrik funksiýany şeýle görnüşde alyp bolar:

$$\psi = \psi' - \psi'' = \psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1) \quad (25)$$

aňlatmany kesgitleýji görnüşde ýazmak amatly:

$$\psi = \left| \begin{matrix} \psi_1(1) \cdot \psi_1(2) \\ \psi_2(1) \cdot \psi_2(2) \end{matrix} \right|$$

(26)

5. Şredingeriň stsional deňlemesi

Şredingeriň stasional deňlemesini (edil termodinamikanyň esasy kanunlary ýaly) umumy fiziki düzgünlerden çykarylýp bolmaýar. Emma klassiki energiýanyň aňlatmasynyň käbir düzgünlerinden (klassiki mehanika nukdaýnazardan düşnüksiz bolýar) Şredingeriň deňlemesine gelip bolýar. Bu usul klassiki fizikadaky deduktiv çykaryşa meňzeş däl. Tapylan deňlemäniň fiziki manysynyň barlygynyň esasy kriteriýasy deňlemäniň kömegi bilen hasaplanan ululyklaryň we tejribe üsti bilen alnan ululyklary deňeşdirmekdir.

Klassiki fizikanyň iki esasy obýekti bolup bölejik we tolkun hyzmat edýär. Bölejigi giňişlikde we wagtda deňeşdirip bolýar, we impuls , energiýa ýaly ululyklar bilen aňladyp bolýar. Tolkun daşaryny gyjyndyrlanda olaryň arasynda baglanyşyklaryň bardygyna we oňa tolkun uzynlygy λ we ýygylygy ν ýaly häsiýetlendirmeleri berip bolýar. Ýönekeýleşdirmek üçin massasyndan m oky boýunça daşary meýdan täsirinden hereketde bolan nokada seredeliň.

Energiýanyň saklanmak kanunyna laýyklykda

$$E = T + U \quad (1).$$

E – nokadyň umumy energiýasy

T – onuň kinetiki energiýasy

U – potensial energiýa

Indi klassiki bölejikleriň häsiýetlerinden mikrobölejikleriň häsiýetlerine geçeliň. Eger elektrona seretsek ol hem bölejikleriň hem-de tolkun häsiýetleri görkezýär. De Broýluň formulasyna laýyklykda

$$\lambda = h/p \quad (2)$$

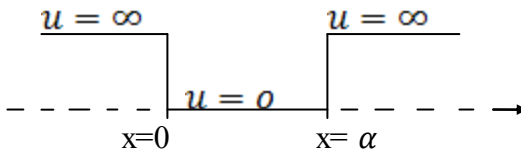
Şredingeriň 1926-njy ýylda ýazan işinde mikrobölejikleriň häsiýetlerini suratlandyrmakda täze çemeleşme hödürlendi. Bu çemeleşmede merkezi düşünje bolup ψ tolkun funksiýa hyzmat edýär.

Tolkun deňlemäni çözmek – tolkun funksiýanyň bölejikleriniň giňişlik koordinatalaryna baglylygyny tapmakdan ybarat. Elektronyň ýerleşýän ýeri ähtimallyk funksiýa bilen kesgitlenýär we $p(x, y, z)$ bilen belgilenýär. Ähtimallygyň dykzlygy tolkun funksiýa üsti bilen aňladyp bilinýär. Seredilýän bölejigiň dr görümde bolmak ähtimallygy $\psi^* \psi$ dr bilen kesgitlenýär. Bütün giňişlik boýunça integral alsak biz biri tolkun funksiýa ψ Şredingeriň tolkun deňlemesiniň çözüdi hökmünde gözlenýär.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Ýönekeý ulgamlar üçin Şredingeriň deňlemesine seredeliň .

a). Bölejik bir ölçegli potensial çukurda. Goý bölejigiň çukuryň islendik ýerinde potensial energiýasy nola deň. Çukuryň daşynda bolsa bölejigiň potensial energiýasy tükeniksiz uly.



Şeýle çukurda Şredingeriň deňlemesi bölejigiň hereketi üçin aşakdaky görnüşi bar.

$$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} E\Psi = 0 \quad (u = 0) \quad (4)$$

b). Ýönekeý garmoniki hereket edýän bölejik.

Goý massasy m bolan bölejik x okunyň igry boýunça polozitel we otrisatel tarapa gezegine hereket edýär diýeliň.

Deňagramlylyk ýagdaýy $x = 0$. Bölejigiň hereket edýän ugryna garşy täsir edýän F güýç x proporsional. Onda F kesgileýär :

$$F = - kx$$

k - güýç hemişeligi (proporsionallyk koeffisiýenti). Onda bölejigiň potensial energiýasy üçin aşakdaky gatnaşyk dogry .

$$U = - \int_0^x (-kx) dx = -\frac{1}{2} k x^2 \quad (5)$$

Potensial energiýanyň aňlatmasyny Şredingeriň deňlemesine goýsak onda ol şu görnüşi alar :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0 \quad (6)$$

Şredingeriň molekula deňlemesi we elektron tolkun deňlemeleriniň çözüliş usullary

Biziň sereden usullarymyzdan başgada orta çylşyrymly usul bar. Bu usullarda hemme klon integrallary (itekleşme) nola deňleýärler. Seredilýän usullaryň gödekligini düýp we rezonans integrallary parametrlýärlr.

Doýmadyk birleşmelerde fiziko – himiki häsýetler esasan π elektronlar bilen kesgitlenilýär.

σ, π ýakynlaşmasynyň manysy wariasiýa meselesi diňe π elektronlar üçin çözülýär. σ - AO ýadro düýbine goşulýar. Başgaça aýdanynda π elektronlar ýadrolaryňwe σ elektronlaryň emele getirýän potensial meýdanynda hereket edýär. Bu Parrizer pikiri. Soň wariasiýa usuluny ulanyp Parrizer, Parr we Popl bu pikiri hasap taýdan gowy esaslandyrdylar we şonuň üçin ol usul PPP usuly diýip atlandyrylýar.

PPP usulyň ylalaşylmadyk görnüşde $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ integrallary nola deňleýärler we Hükkelini usuly diýlýär (1931 ý.). π we σ

baglanşyklar gezekleşip gelyän molekulalarda (meselem polimer, aromatik uglewodorodlar) Hükkelin usuly giňden peýdalanylýar. Bu usul köplenç gysgaça HMO bilen belenilýär. HMO usulynda girizilýän ýönekeýleşmelere seredeliň. Bu usulyň aýratynlyklaryny belläliň:

Molekular orbital – birelektronly tolkun funksiýa – wariasiýa usuly bilen atomlaryň orbitallarynyň çyzykly topar görünüşde tapylýar:

$$\psi = C_1 X_1 + C_2 X_2 + \dots + C_k X_k$$

Şeýle MO takmynan bolýar.

Asyr kesgitleýjiniň gysgaça ýazylyşy.

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0$$

Onuň tertibi k deň.

Goý n atomlaryň toplumyndan ybarat molekulalaryň köplügi berilen. Her atoma deňişli tertiplenen san köplügi B_j belläliň. Bu san köplügi (wektor) nollaradan we ýeke birlikden ybarat bolup atomyň şekilidir. Onda A_i maddanyň molekulasyň wektoryny şu görünüşde ýazsa bolar.

$$A_i = \sum B_{ij} B_j \quad (1)$$

Bu ýerde B_{ij} - A_i molekuladaky B_j atomlaryň sany . Diňe B_j atomlary saklaýan madda üçin $B_{ij} = \delta_{ij}$

B_j atomlaryň toplumyny B wektor- sütün görünüşde, A_i molekulalaryň toplumyny A wektor-sütün görünüşde belläliň.

$$B = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_n \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} \quad (1)$$

Onda (1) aşakdaky görnüşde ýazsa bolar :

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{N1} & \beta_{N2} & \dots & \beta_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B \\ B \\ \vdots \\ B_n \end{pmatrix}$$

Ýada ykjam görnüşde

$$A = \beta B$$

B matrisa atom matrisa diýilýär. Meselem, H_2 , O_2 we H_2O molekulalar üçin (2) laýyklykda

$$\begin{pmatrix} H_2 \\ O_2 \\ H_2O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix}$$

Nol differensial örtülme (NDÖ) . Differensial örtülmäni doly hasap etmezlik we differensial örtülmäni bölekleyän hasap etmezlik usullary.

Elektronlaryň kulon otekleşme integrallarynyň sanyny ep-esli azaltmak bolýar, eger nol differensial örtülme ýakynlaşmany ulansak. Bu ýakynlaşma 1952 – nji ýyl . Parr girizdi. Ýarym tejribe usullaryň girizilmeginde we ösdürülmeginde elektronlaryň itekleşme kulon

integrallaryň nola ýakynlygyna esaslanýan bu ýakynlaşma özüne x_μ (1) x_ν (1) , $i \neq j$ görnüşli funksiýalary alyar. X_μ (1) x_ν (1) , ýaly köpeltmek hasylyny saklaýan integrallar ep – esli uludyr. Şonuň üçin aşakdaky görnüşli ýönekeýleşdirme hödürlenýär.

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = (\mu\mu | \lambda\lambda) \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}$$

Ýagny X_μ we x_ν orbitallar giňişlikde örtülmeýärler diýip hasap edilyär we

$$x_\mu x_\nu dv = 0 \quad (2)$$

Rutanyň deňlemesine girýän we molekulalar orbitalary nomerlemäge gatnaşýan atom orbitalaryň örtülme ontgrallary hem nola deň hasap edilyärler ($\mu \neq \nu$ üçin) :

$$S_{\mu\nu} = \int x_\mu(1)x_\nu(1)dv = \delta_{\mu\nu} \quad (3)$$

Nol differensial örtülme görnüşini we logiki yzygiderligine içki $H_{\mu\nu}$ integrallar bolýar, sebäbi olar nola deň bolmaly. Ýöne eger olary nola deňleseň we ýakynlaşmanyň yzygiderligini saklasak, onda hasaplamalaryň netijeleri kanagatlanarly bolmaz. Şonuň üçin $H_{\mu\nu}$ integrallar noldan tapawutly hasap edilyär we üýtgedilyän parametrlr ýaly seredilyär.

(1) ýakynlaşma dört ölçegli integrallary $[(\mu\nu/\lambda\sigma)]$ iki ölçegli geçirýär. Hasaplamaly integrallaryň sanynyň azalmagy bilen bir integrally hasaplamagyň wagty hem azalýar, sebäbi iki merkezli integrallar üç we dörtmerkezli integrallardan ýeňil hasaplanýar. $N = 10$

6. Himiki baglanşygyň emele gelşini kwant himiýanyň düşündirilişi

Kwant himiýanyň esasy taglymatlaryny, onuň matematiki apparatyny, esasy usullaryny (wariasion usul, üýtge me teoriýasynyň usuly) molkulýar orbital teoriýasyny we maglumatlara seredenimizden soňra biz himiki baglanşygyň tebigatyny doly öwrenip bileris.

Himiki baglanşygyň teoriýasyny düzmek meselesi çylşyrymly we häzirki wagytda çözülişi doly däl. Esasy kynçylyklar diňe bir hasap kynçylyklary bolman ondan başgada logiko-metodologik we filosofik meseleleri hem özünde jemleýär.

Himiki baglanşyk taglymatlary merkezi taglymatlaryň biri bolmak bilen aýdylan kynçylyklar himiki baglanşyga bolan pikirleriň dürli-dürliligine getirýär.

Şu çäka çenli seredilýän mesele barada bir-biri bilen ters gelýän iki sany pikirler bar. Olaryň biri himiki baglanşygyň emele gelmegini sistemanyň kinetik energiýasynyň peselmegi bilen düşündirýär. Beýleki çemeleşme bolsa wirial teoremadan ugur alyp ($|V| = 2T$), himiki baglanşygyň emele gelişini potensial energiýanyň peselmegi bilen düşündirilýär.

Häzirki maglumatlara görä himiki baglanşygyň emele gelmegi birikýän atomlaryň elektron energiýasynyň emele gelýän molekulanyň elektron energiýasy bilen deňeşdirilende azalmagy bilen düşündirilýär.

Molekulanyň elektron energiýasy kinetik we potensial täsir energiýalaryndan durýar:

elektronyň elektrona täsiri

ýadronyň ýadro täsiri

elektronlaryň ýadrolara täsiri

Molekuladaky hemme täsirler elektrostatiki täsirler bolsa, elektronlaryň tolkun häsýetligidigi sebäpli ol täsirler nokat zarýadlaryňky bolman, elektron bulutlarynyň täsiridir.

Kwant himiýa häzirki döwürde içki täzedan gurluşy başdan geçirýär. Amaly meseleleri çözmek mümkinçilikleri diňe indi açylda. Soňky döwürüň ösüşiniň taraplary bolu täze açylan maglumatlar hyzmat edýär. kwant himiki usullar bilen molekulanyň energiýasyny hasaplamakda knçylyklar getirýär. Ýöne şeýle hasaplar bar.

Energiýalar Molekulýar Orbital Usul (MOU) bilen hasaplanýar.

Himiki baglanyşygyň tebigatyna düşünmek üçin wodorodyň molekulasyň ionynyň durnuklygyny biri-birinden tükeniksiz daşda ýerleşen wodorod atomy we proton H_2 energiýasyny şu tolkun funksiýasy bilen hasaplalyň .

$$\Psi_{AB} = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B \quad (1) \quad H_A - H_B$$

$$AO = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-3r}$$

r- elektron koordinaty

R- ýadroara uzaklyk

Islendik A fiziki-himiki ululygyň orta bahasy aşakdaky formula bilen kesgitleýär

$$\hat{A} = \int \Psi \hat{A} \Psi dv \quad (2)$$

Eger şu formulanyň kömegi bilen potensial (U) we kinetiki energiýany (T) kesgitlesek onda biz şeýle netijeleri alarys. Ψ funksiýany (3) formula goýup, wariasion usuly peýdalanyp, kinetiki energiýa 4 ew (elektron wolt) ulalýar, potensial energiýa 8 ew kiçelýär.

Şu ýerden ýalňyş netije çykarýardylar, ýagny elektron tolkunynyň interferensiýasy potensial energiýanyň azalmagyna getirýär.

Himiki baglanyşyk emele gelende wagty ýüze çykyan fiziki-himiki hadysalara seredeliň. Ýöne ilki bilen haýsy energiýanyň (U ýa-da T) bu hadysada wajypdygyny kesgitleliň. Muny kesgitlejek bolsak bize belli bolan kwant himiýanyň deňlemelerini we formulalaryny ýatlalyň.

Birinjiden Şredingeriň deňlemesiniň berýän aňlatma $T \sim \nabla \Psi$ kinetiki energiýa bilen tolkun funksiýany baglanyşdyrýar.

Ikinjiden De Broýlyň formulasynda impuls (tizlik) bar,

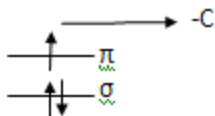
$$\lambda = \frac{\hbar}{mv}$$

Bu ululyklar kinetiki energiýany häsiýetlendirýärler.

Üçünjiden, Geýzenbergiň näbelliginde hem impuls bar

$$\Delta p * \Delta q \geq \hbar$$

- 1). Molekula бүтін seredilýär. Ýagny molekula atomlaryň jemi däl. Elektronlar hemme ýadrolaryň meýdanynda hereket edýärler.
- 2). Elektronlaryň ýagdaýy bir elektronly Ψ_i tolkun funksiýa bilen häsiýetlendirilýär. Bu funksiýa molekulýar orbital diýilýär.
- 3). Her molekulýar orbitala takmynan elektrony orbitaldan aýrylmagynyň ionlaşma potensialyna deň bolan energiýa degişli (Kukmansyň nazaryýti)



$$E_i = JP_\pi$$

- 4). MO 2 prinsip esasynda gurulýar :

a). e^- iň pes energiýaly orbitaly eýeleýär.

b). Pauliniň prinsipi esasynda , ýagny 1 orbitala 1 ýa-da 2 elektron ýerleşýär we spinleri dürli.

- 5). Esasy ýagdaýyň tolkun funksiýasy (nul ýakynlaşmada) 1 elektronly tolkun funksiýalaryň köpeltmegi ýaly berilýär.

$$\Psi_{mol} = \Psi_1 * \Psi_2 \dots \Psi_n$$

Sistemanyň energiýasy bolsa MO enetgiýalarynyň jemine deň hasaplanýar :

$$E = 2(E_1 + E_2 + \dots + E_n) = 2 \sum E_i$$

7. Molekulýar orbitallary atom orbitallaryň çyzykly toplumy görnüşde şekillendirmek

Bu usul giň peýdalanylýan usullaryň biri bolup gysgaça şeýle bellenilýär – MO AOÇT.

Şredingeriň deňlemesiniň häsiýetine görä onuň umumy çözüdü aşakdaky görnüşde bolmaly :

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

c_1, c_2 – bagly dql parametrler

Bu usul boýunça MO gurulanda aşakdaky şertler ýerine ýetirilmeli :

Goşulan (toplanylýan) AO energiýalary ýanyň bolmaly.

Ýarymtejribe usullary häzirki döwürde himiki birleşmeleriň elektron gurluşlary barada maglumat berýän çeşme bolup galýar. Munuň iki sebäbi bar. Birinjiden, tejribedäl hasaplar köplenç köp wagt we pul talap edýär. Alymlaryň hasaplamalaryna görä 7 atomly (1-nji period) kompleks üçin 10 sany integraly hasaplamaly bolýar. Ikinjiden, ýarym tejribe usul himiklere düşnükli bolan düşünjeleri ulanmaga mümkinçilik berýär.

Himiki baglanşygyň teoriýasyny düzmek meselesi çylşyrymly we häzirki wagytda çözülişi doly däl. Esasy kynçylyklar diňe bir hasap kynçylyklary bolman ondan başgada logiko-metodologik we filosofik meseleleri hem özünde jemleýär.

Kwant himiýanyň köp işleri adiabatik ýakynlaşmada çözülýär diýip aýtsa bolar. Emma matematiki barlaglaryň görkezişi ýaly elektron azmada (elektronuň belli bir bahasyna birnäçe funksiýa degişli) bu ýakynlaşma nädogry bolýar. Bu ýagdaýda adiabatik potensial energiýasy manysyny ýitirýär we formal düşünje bolup galýar.

Şredigeriň deňlemesiniň diňe wodorod atomy we birelektronly wodorodyň molekulasy üçin takyk çözüp bolýandygy üçin takmynan usullary peýdalanmak meselesiniň ýüze çykandygny ýene bir gezek gaýtalalyň.

Meseläni çözmegiň, käbir ýakynlaşmalary girizmegiň ýollaryny gözlemek bolýar. Bize esasy ýenillikleri berjek ýollar hökmünde

takmynan atom we molekulýar funksiýalary ulanmak, kwant himiki integrallary ýönekeýleşdirmek, tejribäniň üsti bilen alynýan ululyklary parametr görnüşinde girizip çözmeli integrallaryň sanyny azaltmak.

(esas funksiýalaryň sany) üçin diňe 45 merkezli integrallary hasaplamaly , umumy $[(\mu\nu/\lambda\sigma)]$ integrallaryň sany bolsa 4595.

2) ýakynlaşma ýeterlik dogry esas ortogonal atom orbitallary üçin.

Ortogonal däl esasan $X_i (i = 1, \dots, N)$ ortogonal geçişi aşakdaky özgerdiş bilen amala aşyrsa bolýar :

$$\lambda_i = \sum_{\mu=1}^N (S^{-1/2})_{\mu i} X_{\mu} \quad (4)$$

$$S_{\mu i} = \int X_{\mu} X_i dr$$

$S^{-1/2}$ matrisa aşakdaky şertden kesgitlenýär

$$S^{-1/2} S^{-1/2} = S^{-1}$$

Hasaplaryň görkezişi ýaly ortogonallaşdyrylan orbitallardan ortogonallaşdyrylmadyk orbitallara geçmek $(\mu\mu | \mu\mu)$ we $(\mu\mu | \nu\nu)$ integrallary üýtgemeyär , emma $(\mu\mu | \nu\sigma)$ we $(\mu\sigma | \mu\sigma)$ integrallar bolsa nola ýaky bolýarlar. Bu bolsa nol differensial şrtülme ýakynlaşma gabat gelýär. Molekulýar orbitallara degişli integrallar orto gonallaşdyrylan esaslara geçende az üýtgeýärler.

Ýarymtejribe usullaryň molekulýar orbitallaryny ortogonal özgertmelere görä görnüşleriniň üýtgemeyändiglerini aýtmak bilen käbir maglumatlar getireliň.

Eger molekulýar orbitallary ýazsak

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} X_{\mu}$$

Olary ortogonal özgerme bilen başga esasly funksiýala geçirse bolýar

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i}^I X_{\mu}^I$$

Özi hem

$$X_{\mu}^I = \sum_{\nu=1}^N \alpha_{\mu\nu} X_{\nu}$$

$\alpha_{\mu\nu}$ - matrisa

Rutanyň usuly bilen hasaplamalar birmeňzeş orbital energiýalara getirmeli. Şonuň bilen birlikde $C_{\mu i}$ we $C_{\mu i}^I$ tapawutlanar.

Himiki baglanşygyň emele gelşini kwant himiýanyň düşündirilişi

Kwant himiýanyň esasy kanunlary belli, ýöne şol kanunlary peýdalanmak kyn meselelere getirýär. Şol sebäpden takmynan usullary ösdürmek gerek bolýar. Mundan başga-da Hartri – Fokuň usuly elektronlaryň sazlaşygyny (korreksiýa) göz önünde tutmaýar. Umuman ýönekeý teoretiki modelleri we kwant himiýanyň deňlemelerini ýönekeýleşdirmeklik gerek bolýar.

Ýönekeý teoretiki modelleri, kwant himiýanyň ýönekeýleşdiren deňlemelerini we tejribeleriň netijelerini ulanýan usullaryň hemmesine ýarym tejribe (ýarymempiriki) usullar diýip atlandyrylýar.

Ýarymempiriki usullara klon itekleşme molekulýar integrallaryň esasy bölegini inkär edýärler. Ondan başgada H_{ej} we H_{ii} esas integrallar hasaplanman parametr hökmünde alynýar.

Köplenç ýarymtejribe usullarynda wolent ýakynlaşma ulanylýar. Bu ýakynlaşma MO AOGT dargamada diňe wolent gatlaklaryň elektronlary we olara degişli orbitallary göz önünde tutýarlar. Içki gatlakdaky elektronlary hasap etmeýärler.

Ýarym tejribe hasaplamalaryň ýeterlik dogry hemme fiziki – himiki häsýetleri berip bilmeýär, sebäbi parametrleri laýyk getirmek bir, seýrek iki häsýetler boýunça amala aşyrylýar.

Kwant himiýanyň ýönekeýleşdirilen teoriýasyna edilýän talaplar:

1. Ýarymtejribe usullary häzirkizaman EHM kömegi bilen molekulalary hasaplamakda peýdalanar ýaly olar ýeterlik derejede ýönekeý bolmaly (merkezleriň sany 20-den köp, baza funksiýalaryň sany 70-
-den köp).
2. Molekuladaky täsirleriň esasyalaryny (meselem, elektronlaryň klon itekleşmesi, olaryň ýadro çekişmesi we ş.m.) goýmaly.
3. Hasaplaryň netijeleri ýeňil düşündirilýän bolmaly we hil nusgalaryny, konsepsiýalary gurmaga mümkinçilik bermeli.
4. Ýarymtejribe usullar parametrläniň kömegi bilen Hartri – Fokuň usulyň kemçiliklerini aradan aýyrmaly (meselem, elektron sazlaşyk, nolyrgyldylaryň energiýasy we beýlekiler).
5. Hasaplaryň netijeleri eýelenen molekulýar orbitallary ortogonal özgerişlere görä inwariant (üýtgemezlik) bolmaly (deňlemeleriň görnüşleri umumy energiýasynyň ululygy üýtgemeli däl).

(meselem, elektron sazlaşyk , nol yrgyldylaryň energiýasy we beýlekiler).

Hasaplaryň netijeleri eýelenen molekulýar orbitallary ortogonal özgerişlere görä inwariant (üýtgemezlik) bolmaly (deňlemeleriň görnüşleri, umumy energiýasynyň ululygy üýtgemeli däl).

Ýarymtejribe usullary häzirkizaman döwürde himiki birleşmeleriň elektron gurluşlary barada maglumat berýän çeşme bolup galýar. Munuň iki sebäbi bar. Birinjiden , tejribe däl hasaplar köpünç köp wagt we pul talap edýär. Alymlaryň hasaplamasyna görä 7 atomly (1-nji period) kompleks üçin 10 sany integraly hasaplamaly bolýar. Ikinjiden, ýarymtejribe usul himiklere düşnükli bolan düşüňjeleri ulanmaga mümkinçilik berýär.

Şredingeriň deňlemesiniň diňe wodorod atomy we bir elektronly wodorodyň molekulasy üçin takyk çözüp bolýanlygy üçin takmynan usullary peýdalanmak meselesiniň ýüze çykandygyny ýene bir gezek gaýtalalyň.

Meseläni çözmegiň , käbir ýakynlaşdyrmalary girzmegiň ýollaryny gözlemek bolýar. Bize esasy ýeňillikler berjek ýollar hökmünde takmyny atom we molekulýar funksiýalary ulanmak , kwant himiki integrallary ýönekeýleşdirmek, tejribäniň üsti bilen alynýan ululyklary parametr görnüşinde girizip çözmeli integrallaryň sanyny azaltmak.

Diýeliň ýönekeýleşdirmelere seredeliň.

Hartri-Fokýň atom orbitallary hemme atomlar we ionlar üçin hasaplanan. Ýöne olar bilen işlemek örän kyn, sebäbi ol orbitallary analitiki görnüşde bolmaýar we san jedwel bolýar. Şonuň üçin birnäçe Hartri-Fokýň funksiýalaryna ýakyn atom orbitallary hödürlendi.

Olardan esasy giň ulanylýany :

$$\Psi_{nlm} = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^* - 1} \exp \left(-\xi \frac{r}{a_0} \right) Y_{em}(\theta, \psi)$$

Bu ýerde N – normirleýji köpeldiji

$\xi = \frac{Z - S_{ekr}}{n^*}$ - orbital eksponenta , we S_{ekr} - hemişelik sanlar, tapylyş aşakda ýazylýar.

Diagonal matrisa elementler

$$H_{ij} = \int X_i^* \hat{H} X_j dr$$

Olar kulon integrallar diýip atlandyrylýar. HMO usulynyň birinji ýönekeýleşdimesi hemme H_{ii} özara deň :

$$H_{11} = H_{22} = \dots H_{kk} = a$$

Bu kulon integrallaryň ululygy (a) atomdaky elektronyň orbital energiýasyna deň. a elektronyň atomynyň ionlaşma potensialyna deň

diýip hasap edilýär. Barlagyň görkezişi ýaly kulom integralyň hemişelik sana deňligi kanagatlandyryjy hasap edilýär, eger atomlar elektronneýtral bolsalar. Ionlar we polýar molekulalar üçin bu nädogry.

Ikinji ýönekeýleşdirmе – hemme diagonal däl H_{ij} elementler (rezonans integrallar) nola deň diýip kabul edilýär, eger olar goňşy atomlar bolmasalar ($H_{ij} = \int X_i^* \hat{H} X dr = 0$, eger $i \neq j$ - goňşy däl atomlaryň bellikleri). Bu ýönekeýleşdirmе özünde käbir ýalňyşlyklary saklaýar, sebäbi bagly bolmadyk elektronlaryň täsirlerini inkär edýär.

Üçinji ýönekeýleşdirmе – hemme rezonans integrallary (goňşy atomlar üçin) hemişelik hasap edilýär :

$H_{ij} = \int X_i^* \hat{H} X dr = \beta$ eger i we j goňşy atomlaryň bellikleri .

Bu ýönekeýleşdirmе polýar däl baglanyşykly birleşmeler üçin gowy (meselem benzol)

Hemme örtülme integrallar $S_{ii} = 0$ HMO usulynda bu dördünji ýönekeýleşdirmе. Normirlenen atom orbitallar üçin

$$S_{ii} = \int X_i X_i dr = 1$$

Esasy ýagdaýda molekulanyň $2n$ elektronlary n -in pes molekulýar orbitallary eýeleýärler. Molekulanyň umumy energiýasy hemme elektronlaryň orbital energiýalarynyň jemine deň diýip kabul edilýär.

$$E_{mol} = 2 \int \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Şu ýakynlaşmada atomlaryň elektron energiýasy atomlaryň orbital energiýalarynyň jemine deň ($2n\alpha$). Bu ýerden molekulanyň dissosiasiýa energiýasy ýa-da baglanyşyklaryň energiýasynyň jemi deň.

$$D = 2na - 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Soňundan görkezilişi ýaly

$$2 \sum E_i = 2na + m\beta, \quad m - san.$$

Kulon we rezonans integrallar α , β uly matematiki kynçylyklar üçin hasaplanylmaýarlar we paramtr hökmünde seredilýär, ýagny ölçeg birlikleri bolup hyzmat edýärler. Olara baha berilende hasaplaryň netijelerini deňeşdiýärler. Şonuň üçin HMO – ýarymtejrîbe usul. α we β – bahalaryny bir birleşmeler toparyndan beýleki topara geçirmek (meselem, poliýenlerden aromatiki birleşmelere) bolmaýar. Bir toparyň içinde şeýle geçirmek bolýar we hasapda gowy netijeler berýär.

Aýdylyp geçilen ýönekeýleşdirmeler beýleki köp molekulalar üçin bahasy ýok we HMO usuly bilen olary hasaplamak nädogry netije berýär.

Aromatiki birleşmeler we oňa ýakyn birleşmelere seredilende HMO usuly gowy netije berýär.

Ikinji sebäbi bolsa beýleki ýarymtejrîbe usullar belli bir derejede Hükkelin usulyna meňzeş we şonuň üçin Hükkelin usuly bilen tanyşmak zerur. HMO usuldan başgada giňeldilen Hükkelin usuly bar. Ol usuly biz HGU diýip alarys.

HGU üçin $S_{ij} \neq 0$.

Bir atomyň $2P_x$, $2P_y$, $2P_z$ orbitallaryny garsa bolýar. Dürli l bolan AO garyp gibrid AO alsa bolýar. Dürli atomlaryň funksiýalaryny garsa bolýar.

Indi differensial örtülmäni doly hasap etmezlik (DÖDHE) usulyna seredeliň.

Bu usulda atomlaryň diňe walent elektronlaryny göz önünde tutup içki elektronlary üýtgemeyän esasy goşýarlar. NDÖ ýakynlaşmany hemme jübüt orbitallar üçin kabul edilýär. Görnüşleriň üýgemegini dikeltmek üçin şeýle şert girizmeli.

$$(P_y | S^2) = (P_x | S^2)$$

Bu şert P – funksiýanyň sferik simmetriýasynyň barlygyna gabat gelýär.

Görnüşleriň üýtgemezligini saklamak üçin aşakdaky şertler gerek :

$$(\mu\mu | \nu\nu) \equiv \gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu \in A \\ \nu \in B \end{array} \right.$$

A, B – atomlar

Indi differensial örtülmäni bölekleyin hasap etmezlik (DÖBHE) usulyna seredeliň. Bu usul hasaplamalaryň çylşyrymlygy boýunça orta ýagdaýda dur. Öňki seredilen usullarda parallel we anti parallel spinli elektronlaryň itekleşmelerini tapawutlanmaýandyrlar. Bu tapawut uly bir atomyň elektrolyty üçin. Şonda iki elektronly çalyşma integral $(\mu\nu | \mu\nu) \mu, \nu$ EA singlet we triplet ýagdaýda duran elektronlaryň täsir energiýalarynyň tapawudyny görkezýär. Öňki usullarda bu integrallary nola deňleýärler we şonuň üçin hem Hunduň düzgünini hatda hil taýdan-da ýüze çykaryp bilmeýär. DÖBHE usulda agzalan kemçilikler aradan aýrylýar. Onuň üçin bir merkezli çalyşma integrallary saklaýarlar $(\mu\nu | \mu\nu)$. Bu usul Popl tarapyndan ösdürülen . Dýuar DÖBHE usuly gowylandyryýar käbir tejribe paramtrlerini girizmek bilen.

8. Elektronlaryň süýşmesi we birleşmeleriň täsirleşme nazaryýeti

Aýratyn himiki bölekde (atomlarda, molekulalarda, ionlarda rodikallarda, komplekslerde) entäk reaksiýa başlamanka elektron dykzylyklar üýtgäp energiýanyň mümkin bolan kiçi bahasyna eýe bolýarlar. Reaksiýa başlananda ýene elektron süýşmeler (reaksiýadan öň we reaksiýanyň dowamynda) zarýadlaryň deňölçegsiz ýerleşmegine getirýär. Molekula polýarlaşan ýagdaýda bolýar.

Dürli tebigatly süýşmeler $(I_\sigma, I_\pi, F, M, G, C)$ bilelikde täsir edýärler. Himiýada belli deňlemeler bar. Gammetiň we Gaftyň

atlaryny göterýän bu deňlemeler (prinsipler) elektron täsirlerini biri – birinden bölip aýyrmaga mümkinçilik berýär.

Himiki bölejikleriň reaksiýa ukyplyklary we onuň bilen baglanyşykly elektronlaryň süýşme teroýasynda peýdalanyljak maglumatlary ýazalyň:

Şredingeriň deňlemesiniň manysyny berýän proporsiýa gatnaşyk:

$T - \psi$ kinetik energiýanyň tolkun funksiýasynyň (orbitalyň) önümine (egriligine) göni proporsional.

2. $\lambda \frac{h}{mv}$ (de Broýlyň deňlemesi).

3. $\Delta\rho \cdot \Delta q \geq h$ (Geýzenberg).

S we T atomlaryň klon täsiriň energiýasy deň:

$$\Delta E_{ei-st} = \frac{q_s \cdot q_T}{R_s \cdot E}$$

q_s we q_T - S we T atomlaryň zarýady.

R_{st} - S we T atomlaryň aralygy.

E – dielektrik geçirijilik.

Indi biz umumy täsir energiýany kesgitlep bileris.

Reaksiýa ukyplyk teoriýasyna seredip başlamak ilki bilen bize gerek boljak käbir organiki himiýanyň dçşçnjelerini ýatlalyň. Hemme molekulalar nukleofiller (baglanyşyk emele getirmek üçin öz elektronlaryny berýän bölejikler) we elektrofiller (elektronlary kabul edýän bölejikler) bölünýärler.

Himiki bölejikleriň özara täsirleşip bilmek ukyplary ilkinji nobatda molekuladaky atomlaryň arasyndaky elektron dykzyzlyklarynyň nähili derejede bölünendigine baglydyr. Ony elektron täsirleriniň üsti bilen düşündirmek bolar.

“Elektron täsir” diýmek – elektrootersatelligi ýokary elementleriň, oruntutujylaryň, funksional toporlaryň häsýetleri netijesinde

molekuladaky elektron dykzyzlyklaryň bir atomdan beýleki bir atoma tarap süýşmesine aýdylýar.

Elektron täsirleriň görnüşlerini ýazalyň:

Induktiv täsir ($\pm I$)

Meýdan täsir (F). Köplenç bu iki täsiri bölmek kynlygy sebäpli olary goşýarlar.

Mezomer täsir ($\pm M$). Sopraženiýe ($\pm S$).

Giperkonýugasiýa ($\pm G$).

Elektromer täsir ($\pm \epsilon$).

a) Bu täsirlere aýratyn seredeliň.

Induktiv täsir $\pm I$ bilen belgilenýär we ol oruntutujynyň täsiri netijesinde sistemanyň elektron dykzyzlygynyň molekulada σ, π - baglanşyklaryň ugry bilen ýaýramagyna aýdylýar. Atomlaryň elektrootersatelliginiň tapawutlanýandyklary sebäpli ýüze çykýar.

b) Elektronlaryň süýşmegi baglanşyklaryň ugry bilen, elektronlaryň başga baglanşyga geçmezden ýüze çykýar.

ç) Süýsmä σ we π elektronlar gatnaşýarlar.

d) Oruntutujy beýleki atomlarda birmeňzeş alamatly (+ ýa-da -) zarýadlary ýüze çykarýar.

e) Elektronlaryň süýşmeleri çalt kiçelýärler. $\left(\sim \frac{1}{r^2} \right)$

s) Elektronlaryň süýşmesi hemme täsirleriň ýüze çykarýan süýşmeleriniň algeobrik jemine deňdir. $I = I_{\sigma} + I_B + F$

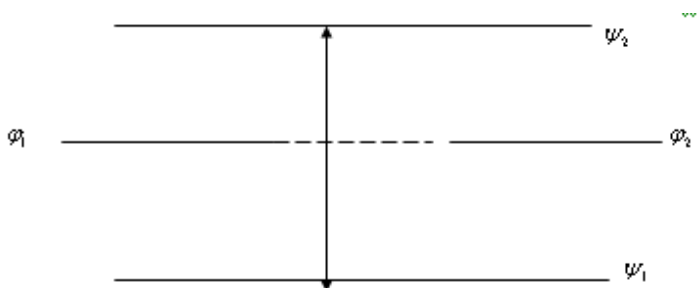
f) Oruntutujynyň esasy atomunyň zarýadlarynyň alamaty elektronlaryň hereketiniň ugruny kesgitleýär.

Organiki birleşmeleriň reaksiýa ukyplylygna seredilende soňky ýyllarda köp derejede molekulalary orbitallarynyň üýtgemegi (gyşarmagy) usuly (MOU)peýdalanylýar. Bu usulyň esasy manysy molekulalaryň orbitallaryň täsir edişlerinde olaryň energiýalary üýtgeýärler.

Iki sany takmynan birmeňzeş energiýaly orbitallaryň täsiri MO usulyň çäginde şeýle suratlandyrsa bolar. Orbitallary örtülende tolkun funksiýalary şu aşakdaky ýaly berilen iki täze orbitallar emele getirýärler:

Şonda bir orbitalyň energiýasy kiçelýär we ikinji orbitalyň energiýasy bolsa ulalýar. Birnji ýakynlaşmada orbitallaryň bölünmegi simmetrikdir, ψ_2 tolkun funksiýanyň

ýokarlanmagy ψ_1 tolkun funksiýanyň orbitalynyň peselmegine deň. (-nji surat)



Bölünmek β_{12} bilen kesgitlenilýär. β - rezonans integral (birnji tertipli üýtgeме).

Geliň indi bir molekulanyň S atomy beýleki molekulanyň T atomynyň arasyndaky baglansyk emele gelmeginiň täsirine seredeliň.

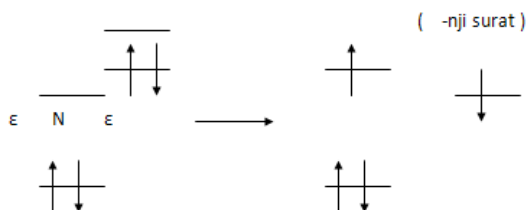
Eger biz E_s energiýaly eýelenen molekulýar orbitallar bilen, E_T energiýaly boş molekulýar orbitallar arasyndaky täsire seretsek onda şeýle täsiriň energiýasy aşakdaky formula bilen kesgitlener:

$$\Delta E = \frac{(2C_s C_T \Delta \beta_{ST})^2}{E_s - E_T} \quad (2)$$

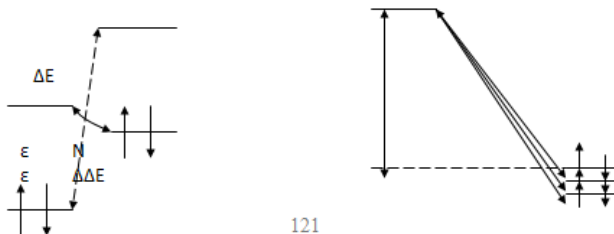
Eger S' we T' molekulalarynyň orbitallarynyň energiýalary ýakyn bolsa, S' molekulanyň eýeleýän orbitallarynyň we T' molekulanyň täsiri birmeňzeş goşantlary bar bolany üçin elektronlaryň bir molekuladan başga molekula geçýänligini aýdyp bolar. Şeýle täsiri biz çalyşma täsiri diýip atlandyryrys.

Organiki himiyada haçan bir molekulanyň orbitaly energiýasy boýunça beýleki molekuladan köp tapawutlanýar we elektron bir molekuladan başga molekula bölkleýin ýa-da doly geçýän ýagdaýy köp duş gelýär. Eger bir molekulanyň boş orbitalynyň energiýasy ikinji molekulanyň doly orbitalynyň energiýasy pes bolsa doly geçiş bolýar. Şonda elektron geçirilýän we ionrodikal emele gelýär.

Organiki reaksiýalarynyň köpüsi nukleofil we elektrofilň şara täsiri astynda amala aşýar. Şonda rentgenleriň biri elektronly orbitallar we energiýasy ýokary (nukleofil molekula), ikinjisi bolsa energiýasy pes boş orbital (1surat).



-nji suratda elektronuň nukleofilden elektrofile doly geçilişi görkezilýär. Suratdan görnüşi ýaly doly geçiş bolýar haçan boş orbitalyň derejesi doludan aşakda bolsa. (-nji surat).



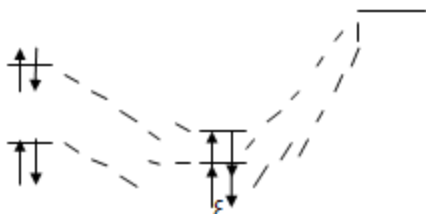
121

Olar aşakdaky aňlatma bilen kesgitlenýär :

$$\Delta E \approx 2C_N C_E \Delta \beta_{NE} \quad (3)$$

Umuman biz diňe nukleofilň ýokarky we elektrofilň aşaky boş orbitallarynyň täsirini seretmek bilen çäkleneris. Şeýle orbitallara

serhet orbitallar diýilýär, seredilen ýagdaý bolsa orbital-barlanylýan reaksiýa diýilýär.



Eger reaksiýa merkeziniň atomlarynyň zarýadlary kiçi bolsa onda täsir energiýa kowalent agza bilen kesgitlenýär, ýagny reaksiýanyň uly bolar (atom koeffisiýentleri ulalsa).

Şeýlelikde, eger birnäçe reaksiýa merkezi boýunça reaksiýa mümkin bolsa , onda zarýad barlagynda uly zarýadly atomlaryň arasyndaky reaksiýa ýeňil geçer, orbital barlygynda bolsa serhet orbitallarynyň atomlarynyň koeffisiýentiniň uly bolan atomlaryň arasynda.

Çözüşimiz ýaly energiýa taýdan täsirli diňe eýelenen orbitallar bilen boş orbitallaryň tüsiri. Şonuň üçin orbitallaryň umumy täsir energiýasyny hasaplamak bolsak, biz hemme eýelenen molekulýar orbitallaryň (S molekulanyň) boş molekulýar orbitallar (T molekulanyň) bilen täsirini goşmaly:

$$\Delta E_{tas} = 2 \sum \sum \frac{(C_s^m C_T^n \beta_{ST})^2}{E_m - E_n} \quad (4)$$

eýelenen
orbitallar

boş
orbitallar

Ondan başga-da, goşmoça energiýanyň üýtgemegini, ýagny, S we T atomlaryň arasynda elektrostatiki täsiri göz önünde tutmaly. Klonuň kanunyna laýyklykda bu täsiriň energiýasy deň:

$$\Delta E_{ei-tas} = - \frac{q_S \cdot q_T}{R_{ST}\epsilon} \quad (5)$$

q_S we q_T - S we T atomlaryň zarýady.

R_{st} - S we T atomlaryň aralygy.

ϵ – dielektrik geçirijilik.

$$\Delta E_{um} = - \frac{q_S \cdot q_T}{R_{ST}\epsilon} + 2 \sum \frac{(C_s^m C_T^n \beta_{ST})^2}{E_m - E_n} \quad (6)$$

Bu deňleme MOÜ usulyň deňlemesi. Nädip MOÜ usulyň düşüňjelerini organiki molekulalaryň reaksiýa ukyplylygy üçin ulanyp bolar? Himiki reaksiýa wagtynda molekulalar ýakynlaşýarlar. Şol wagyt ýakynlaşýan molekulalaryň itekleşmesi netijesinde energiýa ulaýar. Energiýanyň bu ulalmagy ýöne orbitallaryň täsiri netijesinde ýitýär.

Kwant himiýa häzirkizaman himiýasynyň nazaryýeti, esasy bolmak bilen ol himiki birleşmeleriň gurluşyny suratlandyrmakda we olaryň himiki reaksiýalarda özlerini alyp barylşyny düşündirmekde uly orun tutýar. Öz gezeginde kwant himiýa bina hökmünde kwant mehanikany, klassiki himiýanyň gurluş nazaryýetiniň esasy ideýalaryny we birtopar tejribeleriň netijelerini, kanunalaýyklyklaryny bilelikde peýdalanýar. Häzirki döwürde tebigaty öwrenýän ylmlaryň has köp pudaklara bölünmekleri dowam edýär we her bir ylm pudagy beýleki ylmlaryň usullaryny giňden peýdalanýarlar. Häzirki döwürde himiýanyň dürli bölümleriniň teoretiki ugurlary kwant himiýanyň ideýalaryndan, dilinden we usullaryndan peýdalanýarlar.

Kwant himiýanyň, kwant mehanikanyň häzirkizaman himiýasynyň, fizikasynyň nazary esasy bolmagy diňe bir ol ylmyň aňyrsynda prinsipleriň (näbellilik prinsipi, üstüni ýetirmek prinsipi, we tebigatyň beýleki esasy prinsipleri, kanunlary) duranlygy dälde esasan hem onuň logiki – metdolgiki we filosofiki manylary özünde jemleýänligindedir.

Şu pikir bilen baglansykly ýene bir zerur aýtmaly maglumatlar bar, ol hem himiki taglymatlaryň fiziki – matematiki we suratlandyrylýan tebigy bilimleriň (biologiýa, geografiýa we ş.m.) arasynda ýerleşýänligidir.

Kwant himiýanyň önünde durýan sorag diňe bir biziň bilimimiziň dolulygyny kesgitlemekden we ýarymtejribe ýoly bilen tapylan düzgünleriň manysyny bilip şol düzgünleri düýpli teoretiki taýdan esaslandyryp we mukdar teoriýasyny gurmakda. Ondan başgada kwant himiýanyň önünde duran maksatlarynyň biri – himiki bölejikleri (atomlary, molekulalary, rodikallary, kompleksleri, kationlary, anionlary) şu çaka çenli öwrenilip, ulanylýan prinsipler, kanunlar ýeterlikmi, fiziki – himiki täsirlerde täze güýçler ýüze çykýan bolup biz entek olara düşünmeýän bolmagymyz mümkin.

Mazmuny

Bölüm I . Maddanyň gurluşy.....	7
II Bölüm. Kwant himiýanyň esaslary	111