

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ҚАРШИ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

А.У. ЧОРИЕВ, Л.Э. ХОЛМУРОДОВА

НАЗАРИЙ КИМЁ

Қарши 2017 йил

КИРИШ

XX - асрнинг бошида модданинг атомлардан ташкил топганлиги ҳақидаги тушунча физиклар ва химиклар учун одат тусига кирди. Маълум бўлдики молекулалар атомлардан ташкил топган, баъзи ҳолларда молекуланинг конфигурацияси (атомларнинг қандай тартибда жойлашгани) ҳам аниқланди. Қаттиқ жисмларнинг кристал панжара тузилишига эга эканлиги топилди ва эркин электронларга эга бўлган металллар билан бундай электронлар бўлмаган диэлектриклар орасидаги асосий фарқ тушунилди. Заррачаларнинг электр заряди, энг кичкина зарядга эга бўлган электрон зарядига ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) каррали эканлиги маълум бўлди.

Микрозарраларнинг ҳаракатини ҳам макрожисмларни ҳаракатини ўрганишда жуда яхши натижа берган классик механиканинг қонунларини кўллаб ўрганиш мумкин деб ҳисобланилди. Бундай деб тахмин қилишга қисман, иссиқликнинг молекуляр-кинетик назариясини яратилиши сабаб бўлди. Бу назарияга асосан моддаларнинг заррачалари (атомлари, молекулалари, кристал панжараларнинг тугунлари) классик механика қонунларига бўйсунган ҳолда тартибсиз ҳаракат қилади (бу қонунлар тартибсиз ҳаракатни ҳисобга оладиган эҳтимоллар назарияси билан тўлдирилди). Атомлардан ташкил топган моддалардан фарқли ёруғликни фазонинг маълум бир қисмида узлуксиз тақсимланган ўзига хос материянинг бир тури сифатида қарадилар. Ёруғликнинг дифракциясини ўрганиш учун кўйилган тажрибалар унинг тўлқин хусусиятига эга эканлигини Максвеллнинг электромагнит назарияси ёруғлик ва рентген нурларини ҳамда радиотўлқинларнинг бир хил табиатга эга эканлигини кўрсатди.

Модданинг микрозаррачалари ва электромагнит майдон биридан ўз табиатига кўра тубдан фарқ қилсада (биринчиси маълум чекли қийматларга эга, иккинчиси узлуксиз характерга эга) улардаги содир бўлаётган ўзгариш эса узлуксиз ва аста-секин ўзгариш характерига эга. Масалан, жисм фазода узлуксиз траектория бўйлаб силжийди (ҳаракат қилади), унинг тезлиги, энергияси ёки бошқа ихтиёрий характеристикаси (катталиги) сакраб-сакраб эмас балки узлуксиз, ҳамма ўрталикдаги қийматларни қабул қилиб ўзгаради деб ҳисобланарди. Модданинг

ёруғлик нури билан ўзаро таъсири ҳам узлуксизлик принципи асосида қурилган эди. Ёруғликнинг ютилиши образли қилиб айтганда модда томонидан электромагнит майдонни "ичига тортиб кетиш" деб, чиқаришни эса уни моддадан оқиб чиқиши деб тушуниларди. Макроскопик жисмлар устида ўтказилган тажрибалардан шу нарса маълумки нотекис ҳаракат қилаётган зарядланган жисм (масалан тебранаётган) ўз атрофида электромагнит тўлқинларни ҳосил қилиб аста-секин ўз энергиясини йўқотади. Шунинг учун ҳам, атомлар ва молекулалар томонидан ёруғликни чиқарилишини уларни нотекис ҳаракат қилаётган зарядланган заррачалардан иборат деган тахминнинг пайдо бўлишига олиб келди. Ҳақиқатдан ҳам ёруғликнинг модда билан ўзаро таъсирининг баъзи хилларини мана шундай тушунчага асосланиб тушунтириш мумкин бўлди.

Лекин физиканинг классик механика ва электромагнит майдон назарияси асосида яхши тушунтириш мумкин бўлган соҳаларида ҳам баъзи бир тушунтириб бўлмайдиган фактлар йиғила бошлади. Паст температураларда кристаллар иссиқлик сиғимининг ўзгаришини юқорида айtilган қонунлар орқали тушунтириш мумкин бўлмай қолди. Нима учун металллардаги эркин электронлар унинг иссиқлик сиғимини ўзгаришига ҳисса қўшмайди? Ниҳоят, абсолют қора жисмнинг иссиқлик нурланиш спектрини тажрибада олинган ва классик физика қонунлари асосида ҳисобланган қийматларининг бутунлай фарқ қилиши аниқланди (ультрабинафша ҳалокати).

"Ультрабинафша ҳалокати" ни тушунтириш учун 1900 йилда М. Планк муҳим илмий фаразни (гипотеза) таклиф қилди. Бунга асосан электромагнит нурланиш (ёруғлик) дискрет бўлақлар (порция)-квантлар тарзида чиқарилади ва ютилади. Чиқарилаётган ёки ютилаётган квантнинг энергияси E унинг частотаси ν билан қуйидагича боғланган

$$E = h\nu \quad (1)$$

бу ерда $h = 6,626075 \cdot 10^{-34}$ Жс га тенг бўлиб Планк доимийси дейилади, ν - частота (Гц).

Эйнштейн Планкнинг тушунчасига асосланиб ёруғлик нафақат ютилганда ёки чиқарилганда балки тарқалганда ҳам маълум

порцияларга бўлиниб, яъни квантланиб тарқалади деган фикрни айтди. Ёруғлик кванти Эйнштейн томонидан фотон деб аталди. Фотоннинг энергияси $E = h\nu$ унинг импульси $P = \frac{h\nu}{c}$ га тенг, бу ерда c - ёруғликнинг вакуумдаги тезлиги. Ёруғликни фотон деб қарайдиган гоё орқали фотоэффект ходисаси тушунтирилди. Кейинчалик очилган Комптон эффекти ёруғликнинг ҳақиқатан ҳам фотон хоссасига эга эканлигини кўрсатди. Бу эффект шундан иборатки, маълум бир шароитда электрон, ёруғлик билан таъсир қилганда ўзини худди маълум бир энергияга ва импульсга эга бўлган заррача билан тўқнашганда қандай турса худди шундай тутади.

Шундай қилиб, бир қатор ходисалар электромагнит нурланишни икки хил характерга эга эканлигини кўрсатди, баъзида у ўзини тўлқинлар системаси, баъзида - фотонлар оқими, заррачалар системаси каби намоён қилади.

Атом ва молекуляр системаларда тажрибада ўлчанадиган баъзи катталиклар фақат дискрет (чекли, бутун) қийматлар қабул қилиши сезилган. Шу нуқтаи назардан Франк ва Герцнинг тажрибаси характерли ҳисобланади. Тажрибада симоб буғлари орқали электронлар оқими ўтказилади ва уларнинг тезлиги шунингдек, энергияси шу ерда ҳосил қилинган электр майдоннинг таъсири остида аста-секин кўпайтириб борилади. Майдон энергияси маълум бир қийматга етганда электронлар симоб атомлари билан тўқнашишига қарамай ўз тезлигини ўзгартирмасдан (тўқнашишлар эластик) ҳаракат қилади. Шунинг учун, бу электронлар оқими ҳосил қилаётган электр токининг қиймати Ом қонунига асосан таъсир қилаётган электр майдонининг потенциаллар айирмасига пропорционал равишда ўзгаради. Қачонки электронларнинг энергияси 4,9 эВ бўлганда (1 эВ, электроннинг, потенциаллар фарқи 1В бўлган электр майдонида олган энергияси) ҳосил бўлаётган ток кучи бирдан камаяди. Бунга сабаб, электрон симоб атоми билан тўқнашганда унга ўз энергиясини бериб симоб атомини қўзғалган ҳолатга ўтказди, табиийки электроннинг ўзини энергияси камаяди. Шундай қилиб, симоб атомини 4,9 эВ дан кам энергия бериб қўзғатиш мумкин эмас.

Электронлар энергиясини бундан кейин оширганимизда симоб атоми билан тўқнашишлар яна эластик бўлади. Шунинг учун, электр майдони кучланганлигининг кўпайиши билан ток кучи яна ошади. Қачонки электронлар энергияси $2 \cdot 4,9$ эВ бўлганда ток кучи яна кескин камаяди, бу ҳолда электрон ўз энергиясини иккита симоб атоми билан тўқнашганда беради. Франк ва Герц тажрибасининг натижаси симоб атомининг ички энергиясини қийматлари дискрет эканлигини кўрсатди.

Атомларнинг мумкин бўлган ҳолатлари фақат дискрет қийматларга эга бўлишини Штерн ва Герлах тажрибаси ҳам кўрсатади. Бу тажрибада магнит моментига эга бўлган атомлар дастаси бир жинсли бўлмаган магнит майдонига кичкина тирқиш орқали йўналтирилади. Бу майдон атомлар дастасини тўғри чизиқли йўлини ўзгартиради, четланиш бурчаги атомнинг магнит моментини майдон йўналишига нисбатан ориентациясига боғлиқ. Классик физика нуқтаи назаридан қараганда атомнинг магнит momenti майдонга нисбатан ихтиёрий йўналишда ориентацияланиши мумкин, шунинг учун атом магнит майдони бўйлаб ҳаракатланиб экранга тушганида тирқишнинг ёйилиб кетган (аниқ бўлмаган) тасвири ҳосил бўлиши керак эди. Лекин тажрибада экранда тирқишнинг иккита аниқ тасвири кўринади, бошқача қилиб айтганда, электронлар дастаси иккига ажралади. Буни атом магнит momenti магнит майдонида фақат икки йўналишда ориентацияланади дебгина тушунтириш мумкин, демак атомнинг магнит ҳолати ҳам дискретдир.

Атомнинг ўзини борлигини тасдиқловчи далилни ҳам классик физиканинг қонунлари орқали тушунтириш мумкин бўлмади.

Резерфорд тажрибалари асосида биринчи марта атомнинг ядровий модели яратилди. Бунга асосан, атомнинг марказида жуда кичкина (радиуси $\approx 10^{-13}$ см) ва заряди $+Ze$ бўлган ядро, ядронинг атрофидаги бўшлиқни тўлдириб манфий зарядга эга бўлган Z электронлар жойлашган.

Электр ҳодисаларининг назариясига асосан атомдаги зарядлар системаси статик (ҳаракатсиз) ҳолатда деб қаралса, атом турғун бўла олмайди. Агар, электронлар ядро атрофида айланма ҳаракат қиляпти деб қаралса, маълум тезланиш билан ҳаракатланаётган

электронлар доимо узлуксиз электромагнит тўлқинларни чиқариши (яъни атом узлуксиз спектрга эга бўлиши керак эди) ва бунинг натижасида унинг энергияси камайиши керак эди. Энергиянинг бундай камайиши электроннинг айланиш тезлигини камайишига сабаб бўлиб оқибатда у ядрога "йиқилиб" тушиши керак эди. Лекин, ҳақиқатда бундай ҳодиса рўй бермайди. Атомлар турғун, уларнинг ўлчами 10^{-8} см атрофида ва улар фақат кўзғалган ҳолатда ёруғлик чиқаради. Франк ва Герц тажрибаси кўрсатганидек атомларни кўзғатиш энергиялари дискретдир.

Атомларнинг чиқариш ва ютилиш спектрлари ҳам классик физика тушунчалари нуқтаи назаридан тушунарсиздир. Атом спектрлари маълум частоталарга тўғри келувчи алоҳида спектрал чизиқлардан иборатдир.

Водород ва водородга ўхшаш ионларнинг спектрлари (He^+ , Li^{++} ва бошқ.) жуда оддийдир, уларнинг частотаси қуйидаги формула орқали ифодаланади.

$$\omega = \text{const } Z^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_m^2} \right)$$

Бу ерда n_k ва n_m бутун сонлар. n_k ва n_m нинг берилган қийматларида ($n_m = n_k + 1, n_k + 2, \dots$) водород атоми ($Z = 1$) қуйидаги спектрал серияларга эга. $n_k = 1$ да Лайман серияси (спектрнинг узок ультрабинафша қисми), $n_k = 2$ да Бальмер серияси (спектрнинг кўринувчи қисми), $n_k = 3$ да Пашен серияси ва $n_k = 4$ да Брекет серияси (спектрнинг инфрақизил соҳаси).

Электронлар билан тўлиқ бўлган қобикдан кейинги қобикда жойлашган битта ташқи валент (оптик) электронга эга бўлган ишқорий металлларнинг спектри водород атомининг спектрига ўхшаш, лекин унга нисбатан спектрнинг кичкина частотали қисмига силжиган бўлади. Бундан ташқари булар учун n_k ва n_m лар ҳам бутун сондан фарқ қилади, лекин ҳар бир атом ўзининг аниқ дискрет чизиқли спектрига эга. Иккита ташқи электрони бўлган атомларнинг спектрида чизиқлар сони кўпаяди ва спектрнинг тузилиши анча мураккаблашади. f ва d электрон қобикларга эга бўлган атомларнинг спектрида юзлаб ва минглаб чизиқлар бўлади.

Бу спектрларнинг ҳосил бўлиш сабабларини атомнинг ҳеч бир классик модели орқали тушунтириш мумкин эмас. Шунинг учун 1913 йилда Н.Бор классик физиканинг руҳига мутлақо қарама - қарши бўлган ва электронларнинг атомдаги ҳаракатини характерловчи постулатлар киритди. Бор постулатларига кўра худди қуёш атрофида планеталар айланганидек электронлар ҳам атом ядроси атрофида эллиптик орбиталар бўйлаб ҳаракатланади, лекин бу орбиталар ихтиёрий (эркин) бўлмайди, улар квантлаш қоидасига биноан аниқланади. Орбитани шакли ва ўрни учта бутун сон билан характерланади. Бу сонлар квант сонлари деб аталади. Электроннинг атомдаги энергияси бир қатор дискрет қийматларни E_1, E_2, \dots, E_n қабул қилади ва у, квант сонларнинг қийматига боғлиқ. Қачонки электроннинг энергияси E_i га тенг бўлса, электрон, энергияси E_i га тенг бўлган электрон сатҳда турибди деб айтилади. Бор постулатларига асосан электрон бу ҳолда ҳаракатда бўлади, лекин унинг энергияси ўзгармайди. Шунинг учун, атом ёруғлик нурини ютмайди ҳам чиқармайди ҳам. Агар электрон, энергияси E_m бўлган энергетик сатҳдан энергияси E_n бўлган энергетик сатҳга ўтса атом ё энергия ютади ёки чиқаради. Бу чиқарилган ёки ютилган электромагнит тўлқиннинг (нурнинг) энергияси $E_m - E_n$ га, частотаси эса ν_{mn} тенг бўлади. Бу энергияни Планк формуласига ўхшаш бўлган қуйидаги ифода орқали ёзиш мумкин

$$E_m - E_n = h\nu_{mn}$$

Бор моделидан фойдаланиб атомда магнит моментини борлигини тушунтириш мумкин. Лекин, бир валентли атом учун Борнинг квантлаш қоидаси асосида топилган магнит моментининг қиймати тажрибада аниқланган қийматига тўғри келмайди.

Улунбек ва Гаудсмит атомнинг магнит моментини вужудга келишида электроннинг хусусий магнит моменти муҳим роль ўйнайди деб тахмин қилишди. Чунки, электрон шар шаклига эга бўлган зарядланган жисм бўлиб ўз ўқи атрофида айланади. Бунинг натижасида унда механик ва магнит моментлари пайдо бўлади. Агар электроннинг хусусий механик моментини ихтиёрий

йўналишга проекцияси s_z иккита қиймат қабул қилади деб фараз қилинса бу модел асосида ҳисобланган атомнинг магнит моменти тажрибада топилган магнит моменти билан мос тушади.

$$s_z = +h/2; \quad s_z = -h/2 \quad (2)$$

Электроннинг магнит моменти μ_z унинг механик моменти s_z билан қуйидагича боғланган.

$$\mu_z = \left(\frac{e}{m_e c} \right) s_z \quad (3)$$

бу ерда e -электроннинг заряди, m_e - унинг массаси, c - ёруғликнинг тезлиги.

Электроннинг бу механик ва магнит моментлари спин моментлари деб аталади.

Электроннинг "шарик" модели ҳақиқатга тўғри келмайди, лекин унинг (2) ва (3) формулалар билан ифодаланган спин хоссаси квант механикасида ҳам сақланади.

Бор постулатлари водород атоми ва водородга ўхшаш ионларнинг спектрларини яхши тушунтириб берди. Лекин, Бор назарияси мураккаб атомларнинг спектрларини атом ва молекулаларнинг бошқа хусусиятларини тушунтириб бера олмади.

Микродунё қонунларининг тўлиқ баёнини (классик физика қонунларидан тубдан фарқ қилади) фақат квант механикаси бера олди холос.

Квант механикаси ҳозирги замон химия фанининг ривожланишида ҳал қилувчи рол ўйнайди. У, химиявий валент боғланишларга фақат сифат томонидан баҳо бермасдан балки бу боғланишларнинг узунлигини, йўналишини ва мустаҳкамлигини ҳисоблаш имкониятини беради. Квант механикасининг қонунлари асосида Менделеев даврий қонунининг тузилиши тушунтирилади, табиий ва сунъий яратилаётган элементларнинг физикавий ва химиявий хоссалари олдиндан айтиб берилади.

Молекуладаги ички ва молекулалар орасидаги боғланишларнинг баёнини (водород боғланиш, комплекслар, Ван-дер-Ваалс таъсирлари, координацион боғланишлар) квант механикасининг қонунларига асосланмасдан ҳал қилиш мутлақо мумкин эмас. Изомерлардаги физикавий ва химиявий хоссаларнинг

фарқини фақат квант механикасининг ҳисобигина олдиндан айтади тушунтиради. Ҳозирги вақтда молекуляр спектроскопия (УБ, ИҚ, ЯМР, ЭПР) тажрибаларининг натижаларидан фойдаланиш уларнинг квант механикасигагина таяниб тушинтириладиган асосларисиз мумкин эмасдир.

1. КВАНТ МЕХАНИКАСИНИНГ АСОСЛАРИ

1.1. КВАНТ МЕХАНИКАСИНИНГ МАТЕМАТИК АППАРАТИ

1.1.1. ОПЕРАТОР ТУШУНЧАСИ. ОПЕРАТОРНИНГ ХОССАЛАРИ

Оператор \hat{A} деб шундай қоида ёки қонунга айтиладики, унга асосан ёки у орқали қандайдир функциялар классига тегишли ҳар қандай $f(x)$ функцияга бошқа $\varphi(x)$ функция мос қилиб қўйилади. Оператор функциянинг чап томонига ёзилади.

Физикада операторлар латин ҳарфларининг устига "^" ишора қўйиш орқали белгиланади. Масалан, \hat{A} , \hat{B} , \hat{a} , \hat{c} ва ҳоказо. Операторнинг функцияга таъсири қуйидагича ёзилади.

$$\hat{A}f(x) = \varphi(x)$$

Бу ифода \hat{A} оператори $f(x)$ функцияга таъсир қилиб уни $\varphi(x)$ функцияга ўтказди деб ўқилади. Бошқача қилиб айтганда оператор, функцияни нима қилиш тўғрисидаги кўрсатма, қўлланмадир. Агар,

$$\hat{A} = \frac{d}{dx} \text{ ва } f(x) = \sin x \text{ бўлса}$$

$\hat{A}f(x) = \frac{d}{dx} \sin x = \cos x$ бўлади, яъни бу таъсир натижасида $\frac{d}{dx}$ оператори $\sin x$ функцияни $\cos x$ функцияга ўтказади.

Ҳар хил функцияга ихтиёрий оператор билан таъсир қилиш мумкин эмас. Масалан, агар функция дифференциалланмайдиган бўлса унга $\frac{d}{dx}$ оператори билан таъсир қилиб бўлмайди. Шунинг учун ҳам, оператор берилганда албатта у таъсир этиши керак бўлган функция кўрсатилади. Оператор маълум бир классдаги функциялар учун аниқланган бўлади, яъни ҳар қандай оператор учун у таъсир қиладиган функциялар бўлади. Масалан, $\frac{d}{dx}$ оператори

дифференциаллаш мумкин бўлган функциялар классигагина аниқлангандир.

Операторларга бир нечта мисоллар келтирамиз. Функция f , бир ўзгарувчи x нинг функцияси ва $\hat{A} = x$ бўлсин. Унда $\hat{A}f(x) = xf(x)$ яъни операторнинг функцияга таъсири аргументни функцияга кўпайтиришдан иборатдир, $\hat{A} = \int (\cdot) dx$ деб белгилаш $\hat{A}f(x) = \int f(x) dx$ деганидир.

\hat{A} ва \hat{B} операторлар кўпайтмаси $\hat{A}\hat{B}$ нинг f га таъсири шуни билдирадики, олдин функцияга \hat{B} оператор таъсир қилиб янги функция φ ни ($\hat{B}f = \varphi$) ҳосил қилади, кейин бу функцияга \hat{A} оператори таъсир қилади $\hat{A}\varphi = \hat{A}\hat{B}f$; Масалан, $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = x$ бўлсин, у ҳолда

$$\hat{A}\hat{B}f = \frac{d}{dx}(xf) = f + x \frac{df}{dx}$$

бўлади. Умумий ҳолда $\hat{A}\hat{B}$ операторнинг таъсири $\hat{B}\hat{A}$ операторнинг таъсиридан фарқ қилади. Буни бизнинг мисолимизда ҳам кўриш мумкин. Агар, $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = x$ бўлса $\hat{B}\hat{A} = x \frac{d}{dx}$ ва

$$\hat{B}\hat{A}f = x \frac{df}{dx} \neq f + x \frac{df}{dx} = \hat{A}\hat{B}f \text{ бўлади.}$$

Иккита бир хил операторнинг кўпайтмаси $\hat{A}\hat{A} = \hat{A}^2$ бўлади ва шунинг учун $\hat{A}\hat{A} \dots \hat{A} = \hat{A}^n$ ўринлидир.

Икки оператор йиғиндиси ёки айирмасининг функцияга таъсири қуйидагини билдиради:

$$(\hat{A} \pm \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) \pm \hat{B}f(x).$$

Агар $\hat{C} = 0$ бўлса, бу оператор $f(x)$ функцияни айнан нолга ўтказди, яъни $\hat{C}f(x) = 0$ бўлади.

Агар, $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ (ёки $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$) бўлса, бу операторлар коммутацияланувчи, ўрин алмашувчи операторлар дейлади. Агар $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ бўлса бир-бириси билан ўрин алмашмайдиган

операторлар дейилади. Масалан, $\frac{d}{dx}$ ва x операторлари бир-бири билан ўрин алмашмайдиган операторлардир.

$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}\hat{B}]$ фарққа, айирмага \hat{A} ва \hat{B} операторларнинг коммутатори дейилади.

Коммутацияланувчи операторлар учун $[\hat{A}\hat{B}] = 0$

1.1.2. ЧИЗИҚЛИ ВА ЎЗИГА ҚЎШМА (ЭРМИТ) ОПЕРАТОРЛАР

Квант механикасида ўзига қўшма бўлган чизикли операторлар муҳим рол ўйнайди. Суперпозиция қоидаси бажарилиши учун оператор чизикли бўлиши керак. Чизикли оператор физикавий катталиқни ифодалаш учун эса у ўзига қўшма (эрмит) бўлиши керак. (Булар ҳақида гап кейинроқ бўлади). Агар, ихтиёрий, икки функция (f_1) ва (f_2) ва икки доимий сон (c_1 ва c_2) учун қуйидаги муносабат бажарилса у ҳолда \hat{L} операторига чизикли оператор дейилади.

$$\hat{L}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = \hat{L}c_1 f_1 + \hat{L}c_2 f_2 = c_1 \hat{L}f_1 + c_2 \hat{L}f_2 \quad (1.1)$$

Бу ерда f_1 ва f_2 лар \hat{L} оператори аниқланган ихтиёрий функциялар. Тенгламада $c_n f_n$ ҳадлар сони чексиз кўп бўлиши мумкин. Ҳамма операторлар ҳам чизикли бўлавермайди. Масалан, квадратга кўтариш оператори $\hat{A} = (.)^2$ чизикли эмас, чунки $(f_1 + f_2)^2 \neq f_1^2 + f_2^2$ ва $(c_1 f_1)^2 \neq c_1 f_1^2$

Интеграллаш оператори $\hat{A} = \int (.) dx$ чизикли чунки, унинг учун (1.1) шарт бажарилади.

$$\int (c_1 f_1 + c_2 f_2) dx = c_1 \int f_1 dx + c_2 \int f_2 dx$$

Операторлар вектор характериға эга бўлиши мумкин, бундай операторларға вектор операторлар дейилади. Квант механикасида « ∇ » символ билан белгиланадиган ва набла деб аталадиган оператор тез-тез учрайди.

$$\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{d}{dx} + \vec{j} \frac{d}{dy} + \vec{k} \frac{d}{dz}$$

бу ерда \vec{i} , \vec{j} ва \vec{k} лар координата ўқлари бўйлаб йўналган бирлик векторлар. Набла операторнинг $f(x, y, z)$ функцияга таъсири куйидаги формула билан ифодаланади.

$$\vec{\nabla}f = \vec{i} \frac{df}{dx} + \vec{j} \frac{df}{dy} + \vec{k} \frac{df}{dz}.$$

Иккита вектор операторнинг кўпайтмаси векторларнинг скаляр кўпайтмаси ҳолида ифодаланади.

Ўзига кўшма (ёки эрмит) оператор \hat{L} деб шундай операторга айтиладики агар, у учун куйидаги тенглик бажарилса.

$$\int f_1^*(x)(\hat{L}f_2(x))dx = \int f_2(x)(\hat{L}^*f_1^*(x))dx \quad (1.2)$$

$f_1(x)$ ва $f_2(x)$ функцияларда \hat{L} аниқланган бўлиши ва (1.2) формуладаги интеграллар мавжуд бўлмоғи керак.

Келтирилган тенгликда оператор символига комплекс кўшмалик белгисини киритиш билан бир вақтда f_2 ва f_1^* функциялар ўз жойларини алмаштирадilar.

Бу формулада интеграл x нинг ҳамма ўзгариш соҳаси бўйлаб олинади. формуладаги "*" белги комплекс кўшма боғланганликни билдиради, чунки операторлар ва функциялар комплекс шаклда бўлиши мумкин. \hat{L}^* шуни билдирадики агар, шундай оператор олдида мавҳум бирлик i бўлса унинг олдидаги ишора ўзгаради. Ҳақиқий операторнинг ишораси ўзгармасдан қолади. Умумий формулаларда учрайдиган ҳамма интеграллар аниқ интеграллардир, шунинг учун, керакли огоҳлантириш бўлмаса функция ўзгарувчининг ҳамма қийматлари бўйлаб интегралланади

Комплекслик шарти (1.2) да жуда муҳим. Масалан, $\frac{d}{dx}$ оператори ўзига кўшма эмас. $f_1(x)$ ва $f_2(x)$ лар бир хил ўзгарувчи x нинг ихтиёрий функциялари бўлсин ва бу функцияларни $[x_1, x_2]$ ораликнинг охирида нолга айланиши талаб қилинсин.

$$f_1(x_1) = f_2(x_1) = f_1(x_2) = f_2(x_2) = 0$$

$$I_1 = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx \quad \text{интегрални} \quad I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \frac{d}{dx} f_1^* dx \quad \text{интеграл билан}$$

солиштирамиз.

Иккинчи интегрални (I_2 ни) бўлаклаб интеграллаш $\int u dv = uv - \int v du$ формуласини қўллаб интеграллаймиз. Бунинг учун

$$f_2 = u, \quad \frac{d}{dx} f_1^* dx = dv \quad \text{деб оламиз у ҳолда}$$

$du = \frac{d}{dx} f_2 dx$ $v = \int \frac{d}{dx} f_1^* dx = f_1^*$ бўлади ва буларни I_2 га ўрнига кўйсак

$$I_2 = f_1^* f_2 \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx; \quad \text{ни оламиз.}$$

Шартга кўра f_1^* ва f_2 функциялар квадратик интегралланувчи функциялардир ёки бошқача қилиб айтганда, улар интеграллаш чегарасига етган сари тез камаяди ҳамда интеграллаш чегарасида эса нолга айланади. Шунинг учун ҳам I_2 интегралнинг биринчи қисми нолга тенг.

Демак $I_2 = - \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx$, иккинчи қисми эса I_2 дан ишораси

билан фарқ қилади, бундан $I_1 \neq I_2$ келиб чиқади ва бу $\frac{d}{dx}$ оператори ўзига кўшма эмаслигини кўрсатади.

Энди $\hat{L} = i \frac{d}{dx}$ бўлсин, у ҳолда $I_1 = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* i \frac{d}{dx} f_2 dx$ ва

$$I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \left(i \frac{df_1}{dx} \right)^* dx = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \left(i^* \frac{df_1^*}{dx} \right) dx$$

$$i^* = -i \quad \text{бўлганлиги учун} \quad I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 i \frac{df_1^*}{dx} dx$$

Юқорида қандай амаллар бажарилган бўлса уларни бажариб натижада $I_1 = I_2$ ни оламиз. Бу эса (1.2) формуладаги шартни қаноатлантиради. Шундай қилиб, оператор $\hat{L} = i \frac{d}{dx}$ чизиқли ва эрмитдир.

1.1.3. ОПЕРАТОРНИНГ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЯЛАРИ ВА ХАРАКТЕРИСТИК ҚИЙМАТЛАРИ

Нолга тенг бўлмаган функцияга оператор таъсир қилгандан кейин у, умуман олганда бошқа функцияга айланади, лекин шундай ҳоллар ҳам бўлиши мумкинки, оператор таъсиридан кейин функция ўзгармайди ёки ўзгарса ҳам олдида турган доимий кўпайтувчига ўзгаради. Масалан, $\frac{d}{dx}$ оператори билан e^{ax} функцияга таъсир қиламиз ва натижада қуйидагини оламиз

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax}$$

Функциянинг бу қиймати олдингисидан a кўпайтувчи билан фарқ қилади.

\hat{L} оператори f функцияни доимий кўпайтувчи аниқлигида ўзгармас қолдирадиган шартни қуйидаги тенглик орқали ифодаласа бўлади.

$$\hat{L}f = Lf \tag{1.3}$$

бу ерда L -доимий сон бўлиб у операторнинг хилига ва f функцияга боғлиқдир. Кўриниб турибдики (1.3) шартни ҳар қандай функция ҳам қаноатлантиравермайди, L нинг ҳам ҳар қандай қийматида бу шарт бажарилавермайди. Масалан, агар $\hat{L} = \frac{d}{dx}$ бўлса $\exp(2x)$ функцияси $L = 2$ бўлганда (1.3) тенгликни қаноатлантиради, $\exp(x^2)$ функцияси L нинг ҳеч бир қийматида (1.3) ни қаноатлантирмайди.

Агар оператор \hat{L} берилган бўлса, (1.3) шартни нолдан фарқли бўлган f функцияни доимий кўпайтувчи аниқлигида топиш имкониятини берадиган тенглама деб қараш мумкин. Бу тенгламага оператор тенглама дейилади.

Юқорида келтирилган мисолларда (1.3) ни қаноатлантирадиган f функцияга бошқа ҳеч қандай чекланишлар қўймадик. Лекин, жуда кўп физик масалаларда f функция учун баъзи талаблар қўйишга тўғри келади. Бунга асосан f функция баъзи шартларга бўйсиниши керак, бу шартлар функция (1.3) тенгликни

қаноатлантириши керак деган шартдан бошқа шартлардир. Масалан, $f = \sin kx$ функция қуйидаги тенгликни

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = -k^2 f \quad (1.4)$$

ҳар қандай k да қаноатлантиради. $f(x)$ функцияга баъзи шартлар қўямиз масалан, у ораликнинг четларида $[0, x_0]$ (яъни $x = 0$ ва $x = x_0$) да нолга айлансин

$$f(0) = 0 \text{ ва } f(x_0) = 0 \quad (1.5)$$

k нинг ихтиёрий қийматларида бир вақтда (1.4) ва (1.5) шартларни қаноатлантирадиган функцияни танлаш мумкин эмас, лекин k нинг шундай қийматларини топиш мумкинки функция юқоридаги шартларни қаноатлантирсин. Бунинг учун олдин (1.4) ни k нинг ихтиёрий қийматларида қаноатлантирадиган $f(x)$ функцияни топамиз. Бу

$$f = c_1 \sin kx + c_2 \cos kx$$

функциядир ва у c_1 ва c_2 нинг ихтиёрий қийматларида тўғридир. Энди бу функцияни (1.5) шартнинг биринчисини қаноатлантирадиган ифодасини топамиз. $f(0) = 0$ бўлиши учун албатта $c_1 \sin k0 + c_2 \cos k0 = 0$ бўлиши керак бунинг учун $c_2 = 0$ бўлиши керак ва бундан $f(x) = c_1 \sin kx$ келиб чиқади. Бу функция фақат шартда талаб қилинганидек $x = 0$ да нолга тенг x нинг бошқа қийматларида нолдан фарқли. (1.5) нинг иккинчи шартига кўра $c_1 \sin kx_0 = 0$ бўлиши талаб қилинади. $c_1 = 0$ да айнан нол ечимни оламиз ва функцияни тадқиқ қилиш имкони бўлмайди. Шунинг учун $\sin kx_0 = 0$ бўлиши талаб қилинади ва бунинг бажарилиши учун эса $kx_0 = n\pi$ га тенг бўлиши керак, бу ерда n -ихтиёрий бутун сон. Шундай қилиб $k = n\pi/x_0$ ва k нинг бундай қийматларида $f_n = c \sin(n\pi/x_0)x$ функция ҳамма шартларни қаноатлантиради. Шундай қилиб, (1.4) тенгламанинг чегаравий шартлар деб аталган (1.5) шартларни қаноатлантирадиган ечимини фақат шу ҳолда топиш мумкинки, қачонки k аниқ қийматларга яъни, $n\pi/x_0$ га эга бўлса. Бу конкрет ҳолда бундай қийматлар

чексиз кўп ва улар дискрет яъни узуклидир. Шунинг учун уларни номерлаш мумкин.

Чегаравий шартлар ҳар хил бўлиши мумкин, масалан, f функция фазонинг бирор нуктасида чексизликка айланмасин ёки аргументнинг маълум бир қийматларида f илгаридан берилган кўринишга ўтсин ва ҳоказо. Шундай қилиб биз (1.3) тенгликни f функцияни ахтариш учун керак бўлган тенглама сифатида қараймиз.

Умумий ҳолда \hat{L} оператори кўп ўзгарувчи функцияга таъсир қилиши мумкин, шунинг учун (1.3) тенглик анча мураккабдир. Буни жуда осон текшириб кўриш мумкин. Бунинг учун f функцияни икки марта x бўйича дифференциаллаймиз.

$$\frac{df}{dx} = c_1 k \cos kx - c_2 k \sin kx$$

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = c_1 k^2 \sin kx - c_2 k^2 \cos kx = -k^2 (c_1 \sin kx + c_2 \cos kx) = -k^2 f$$

Ҳақиқатдан ҳам $f_n = c \sin(n\pi/x_0)x$ функция ҳар иккала шартни қаноантиради.

$$\frac{df_n}{dx} = c \frac{n\pi}{x_0} \cos\left(\frac{n\pi}{x_0}\right)x$$

$$\frac{d^2 f_n}{dx^2} = -c \left(\frac{n\pi}{x_0}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{x_0}\right)x = -\left(\frac{n\pi}{x_0}\right)^2 f_n = -k^2 f_n;$$

$$x = 0 \text{ бўлганда } f_n = c \sin(n\pi/x_0)0 = c \sin 0 = 0$$

$$x = x_0 \text{ бўлганда } f_n = c \sin(n\pi/x_0)x_0 = c \sin n\pi = 0$$

Агар \hat{L} оператор кўп ўзгарувчили (x, y, z, \dots) функциянинг фақат битта ўзгарувчисига (масалан x га) таъсир этса, у ҳолда қолган ҳамма ўзгарувчилар ўзгармайдиган катталиқ ролини ўйнайди ва бу \hat{L} фақат x координатага таъсир этаяпти дегани бўлади. Масалан d/dx оператори $\psi(x, y, z)$ функциянинг x координатасига таъсир этади холос.

Умуман олганда, берилган чегаравий шартларда L нинг ҳамма қийматларида ҳам $\hat{L}f = Lf$ нолдан фарқли ечимларга эга

бўлавермайди. Бу тенгламани қаноатлантирадиган L нинг $L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$ қийматларига \hat{L} операторнинг характеристик қийматлари деб аталади.

Характеристик қийматларнинг тўпламига характеристик қийматлар спектри дейилади. Бу спектр юқорида кўрган мисоллардагидай дискрет (узукли) ёки агар, (1.3) тенглама маълум бир ораликда (ёки чекланмаган ораликда) L нинг ҳамма қийматларида ечимга эга бўлса узлуксиз бўлиши мумкин. Дискрет характеристик қийматларнинг сони чекли ёки чексиз кўп бўлиши мумкин. Характеристик қийматлар спектри аралаш, яъни дискрет ва узлуксиз қийматлардан иборат бўлиши мумкин. L га \hat{L} операторнинг характеристик қиймати f га эса \hat{L} операторнинг шу характеристик қийматга тегишли характеристик функцияси дейилади. Агар, оператор тенглама дискрет спектрга эга бўлса (1.3) қуйидагича ёзилади $\hat{L}f_n = L_n f_n$ яъни L_n нинг ҳар бир қийматига f_n нинг аниқ ечими тўғри келади ва f_n характеристик функция L_n хусусий қийматга тегишли дейилади.

1.1.4. ОПЕРАТОРЛАРНИНГ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЯЛАРИ ВА ХАРАКТЕРИСТИК ҚИЙМАТЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Квант механикасида кўп ишлатиладиган қуйидаги теоремаларни қараймиз.

1-теорема. Агар \hat{L} оператор ўзига қўшма бўлса унинг характеристик қийматлари ҳақиқий сонлардан иборат бўлади.

Исбот: \hat{L} операторнинг эрмитлик хоссасини ҳисобга олиб $L = L^*$ эканлигини кўрсатамиз. Бунинг учун (1.3) тенгламани f^* га кўпайтириб ўзгарувчининг ҳамма қийматлари бўйича интеграллаймиз.

$$\int f^* (\hat{L}f) dx = \int f^* Lf dx$$

$L = const$ бўлгани учун

$$\int f^* (\hat{L}f) dx = L \int f^* f dx = L \int |f|^2 dx \quad (1.6)$$

бу ерда $f^* f = ff^* = |f|^2$, f функция модулининг квадрати. Энди (1.3) га комплекс қўшма бўлган тенгламани ёзамиз. $\hat{L}^* f^* = L^* f^*$

Бу тенгламанинг иккала томонини f га кўпайтириб x нинг ҳамма қийматлари бўйича интеграллаймиз.

$$\int f \hat{L}^* f^* dx = \int f L^* f^* dx = L^* \int ff^* dx = L^* \int |f|^2 dx \quad (1.7)$$

Оператор \hat{L} ўзига қўшма бўлганлиги учун (1.6) ва (1.7) тенгламаларнинг чап томонлари бир-бирига тенг, яъни $\int f^* (\hat{L}f) dx = \int f (\hat{L}^* f^*) dx$. Демак, бу тенгламаларнинг ўнг томонлари ҳам бир-бирига тенг, бу тенглик фақат $L = L^*$, бўлгандагина бажарилади.

2-теорема. Ўзига қўшма бўлган \hat{L} операторнинг турли L_m ва L_n характеристик қийматларига тегишли f_m , f_n характеристик функциялари ўзаро ортогоналдир, яъни

$$\int f_m^*(x) f_n(x) dx = 0$$

Исбот: f_m ва f_n функциялар (1.3) тенгликни қаноатлантиргани учун уларнинг қўшма функциялари қўшма (комплекс) тенгламани қаноатлантиради, шунинг учун қуйидаги икки тенгламани ёзиш мумкин:

$$\hat{L}^* f_m^* = L_m^* f_m^*, \quad \hat{L} f_n = L_n f_n$$

Буларнинг биринчисини f_n га иккинчисини f_m^* га кўпайтириб ва 1-теоремага асосан L_m^* ни L_m га алмаштириб қуйидагини оламиз:

$$f_n \hat{L}^* f_m^* = f_n L_m f_m^* \quad f_m^* \hat{L} f_n = f_m^* L_n f_n$$

Биринчи тенгламани иккинчисидан айирамиз ва тенгликнинг иккала томонини x нинг ҳамма қийматлари бўйича интеграллаймиз.

$$\int f_m^* \hat{L} f_n dx - \int f_n \hat{L}^* f_m^* dx = (L_n - L_m) \int f_m^* f_n dx$$

\hat{L} операторнинг эрмитлик хоссасига асосан олинган тенгламанинг чап томони нолга тенг. Демак тенгламанинг ўнг томони ҳам нолга тенг бўлиши керак. Бунинг учун

$L_n - L_m = 0$ ёки $\int f_m^* f_n dx = 0$ бўлиши керак. Теореманинг шартига кўра $L_n \neq L_m$ демак

$\int f_m^* f_n dx = 0$ (эслатиб ўтамиз бу шарт бажарилганда функциялар ортогонал бўлади).

\hat{L} оператори чизиқли бўлганлиги учун (1.3) тенгламанинг ечимини доимий кўпайтувчи аниқлигича топиш етарлидир. f функция, $\hat{L}f = Lf$ тенгламанинг ечими бўлсин, бу ҳолда cf (бу ерда $c = const$) функция ҳам шу тенгламанинг ечими бўлади. Масаланинг қўйилишига қараб (1.3) тенгламанинг ечимлари бўлган f ва cf функциялари бир хил ҳисобланади (улар битта характеристик қийматга тегишлидир). Ҳақиқатдан ҳам

$$\hat{L}(cf) = c\hat{L}f = cLf = L(cf) \text{ яъни } \hat{L}(cf) = L(cf)$$

Спектр дискрет бўлган ҳолда интеграл

$$\int f_n^* f_n dx = \int |f_n|^2 dx = A^2 \text{ чеклидир.}$$

Агар биз f_n функциясининг ўрнига $\varphi_n = f_n / A$ функцияни олсак, $f_n = A\varphi_n$, f_n нинг қийматини юқоридаги тенгламага қўйиб унинг иккала томонини A^2 га бўлсак, у ҳолда $\int |\varphi_n|^2 dx = 1$ бўлади, f_n функцияни φ_n функцияга шундай йўл билан алмаштириш f_n функцияни нормалаштириш деб аталади. $1/A$ га нормалаштириш коэффиценти ва φ_n функцияга нормаланган функция дейилади.

Дискрет спектрнинг характеристик функцияларини доим нормалаштирилган функциялар деб ҳисобласа бўлади. Функциянинг ортогоналлик ва нормаланганлик шартларини бирлаштириб қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\int \varphi_m^*(x)\varphi_n(x)dx = \delta_{mn} \quad (1.8)$$

δ_{mn} га Кроникер символи дейилади. Бу ерда

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{агар } m = n \text{ бўлса} \\ 0 & \text{агар } m \neq n \text{ бўлса} \end{cases}$$

3-теорема. Бир хил характеристик қийматларга бир нечта характеристик функциялар тегишли бўлса, у ҳолда бу функцияларнинг ихтиёрий чизиқли комбинациясидан тузилган функция ҳам ўша оператор тенгликнинг ўша характеристик қийматлари билан ечими бўлади.

Маълумки $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$ функцияларнинг чизиқли комбинацияси деб қуйидаги φ функцияга айтилади.

$$\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_k\varphi_k$$

бу ерда c_1, c_2, \dots, c_k —доимий катталиклар.

Исботни осонлаштириш учун икки марта вырожденный ҳолатни қараймиз, бунда f_1 ва f_2 функциялар $L_1 = L_2 = L$ га тегишли бўлсин, яъни

$$\hat{L}f_1 = Lf_1 \quad \text{ва} \quad \hat{L}f_2 = Lf_2$$

Юқоридагига ўхшатиб бу икки функциянинг чизиқли комбинациясини тузамиз.

$$f = c_1f_1 + c_2f_2$$

ва унга \hat{L} оператори билан таъсир қиламиз. Унда

$$\hat{L}f = \hat{L}(c_1f_1 + c_2f_2) = c_1\hat{L}f_1 + c_2\hat{L}f_2 = c_1Lf_1 + c_2Lf_2 = L(c_1f_1 + c_2f_2) = Lf$$

Бу тенгламанинг бошини ва охирини солиштириб қарасак f функция тенгликни қаноатлантиради яъни

$$\hat{L}f = Lf$$

Теорема исбот бўлди.

4-теорема. Агар, иккита \hat{L} ва \hat{M} операторлари иккаласи учун умумий бўлган характеристик функцияларнинг тўлиқ системасига эга бўлса бу операторлар бир-бири билан ўрин алмашиш хоссасига эга бўлади.

Исбот. Теореманинг шартига биноан

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n \text{ ва } \hat{M}\psi_n = M_n\psi_n$$

Биринчи тенгламага \hat{M} иккинчисига \hat{L} операторлари билан таъсир қиламиз. У ҳолда

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = \hat{M}L_n\psi_n = L_n\hat{M}\psi_n = L_nM_n\psi_n$$

$$\hat{L}\hat{M}\psi_n = \hat{L}M_n\psi_n = M_n\hat{L}\psi_n = M_nL_n\psi_n$$

бўлади.

Биринчи натижадан иккинчисини айириб ихтиёрий ψ_n учун қуйидагини оламиз

$$(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = 0$$

Демак, ихтиёрий функцияга оператор таъсирининг натижаси нол бўлса бу оператор нул оператор бўлади. Яъни

$$\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M} = 0 \text{ ёки } \hat{M}\hat{L} = \hat{L}\hat{M}$$

Демак, бу операторлар ўрин алмашиш хоссасига эга.

Ихтиёрий φ функцияни қатор кўринишида ифодалаш мумкин бўлгани учун (6-теоремага қаранг)

$$\varphi = \sum_n c_n \psi_n$$

$\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M}$ операторнинг чизиқлилиқ хоссасини ҳисобга олиб $(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\varphi = 0$ эканлигини жуда осон кўрсатиш мумкин.

$\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M}$ оператор чизиқли бўлгани учун

$$\begin{aligned} (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) &= (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})c_1\psi_1 + (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})c_2\psi_2 = \\ &= c_1\hat{M}\hat{L}\psi_1 - c_1\hat{L}\hat{M}\psi_1 + c_2\hat{M}\hat{L}\psi_2 - c_2\hat{L}\hat{M}\psi_2 = 0 \end{aligned}$$

5-теорема. Агар, иккита \hat{L} ва \hat{M} оператор бир-бири билан ўрин алмашиш хоссасига эга бўлса у ҳолда улар умумий характеристик функцияларга эга бўлади.

Исбот. Теореманинг шартига асосан

$$\hat{M}\hat{L} = \hat{L}\hat{M} \text{ ёки } \hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M} = 0.$$

\hat{L} оператори f_n характеристик функцияларга эга бўлсин, у ҳолда

$$\hat{L}f_n = L_n f_n$$

Бу оператор тенгламанинг иккала қисмига \hat{M} оператори билан таъсир қиламиз

$$\hat{M}\hat{L}f_n = \hat{M}L_n f_n$$

L_n доимий катталиқ ва оператор чизиклиқ хоссасига эга бўлганлиги учун уни оператор белгисининг ташқарисига чиқариш мумкин. $\hat{M}\hat{L}$ ни $\hat{L}\hat{M}$ билан алмаштирамиз, у ҳолда

$$\hat{L}(\hat{M}f_n) = L_n(\hat{M}f_n)$$

$\varphi_n = \hat{M}f_n$ функцияси \hat{L} операторнинг характеристик функцияси ҳисобланади. Лекин биз доимий кўпайтувчи аниқлигигача аниқланган f_n функцияси L_n характеристик қийматларга эга бўлган \hat{L} операторига тегишли деб ҳисобладик. Шунинг учун, иккинчи томондан $\varphi_n = const \bullet f_n$. У ҳолда $\hat{M}f_n = const \bullet f_n$

Бу тенглик \hat{M} оператори иштирокидаги оператор тенгламадир ва бу тенгликни f_n функция қаноатлантиради. Шундай қилиб, f_n функция ҳақиқатан ҳам иккала операторнинг хусусий, характеристик функциясидир.

6-теорема. Оператор тенгласининг хусусий функциялар системаси тўлиқ, мукамалдир. Бу дегани ихтиёрий $F(x)$ функция қуйидаги шартларни қаноатлантирса, яъни у \hat{L} операторнинг дискрет спектрига тегишли f_n хусусий функциялари аниқланган соҳада аниқланган бўлса ва шу функциялар бўйсинадиган чегаравий шартларга бўйсинса $F(x)$ функцияни шу хусусий функциялардан иборат қатор шаклида ифодалаш мумкин.

$$F(x) = \sum_n c_n f_n(x) \quad (1.9)$$

Агар, спектр узлуксиз бўлса яъни унинг хусусий функциялари $f_L(x)$ шаклида бўлса $F(x)$ функция L бўйича интеграл шаклида ифодаланади.

$$F(x) = \int c_L f_L(x) dL \quad (1.10)$$

Агар, спектр аралаш бўлса

$$F(x) = \sum_n c_n f_n(x) + \int c_L f_L(x) dL \quad (1.11)$$

кўринишда ифодаланади.

(1.9) формула ҳақида $F(x)$ функцияси \hat{L} операторнинг хусусий функциялари бўйича қаторга ёйилади дейилади. Бундай қаторга ёйиш маънога эга бўлиши учун c_n коэффициентларни топиш керак. Буни хусусий функцияларнинг ортонормаланганлик хоссасидан фойдаланиб ҳал қилиш мумкин. (1.9) тенгликни $f_m^*(x)$ га кўпайтириб x нинг ҳамма қийматлари бўйича интеграллаймиз. Юқоридаги (1.8) формуладан фойдаланиб қуйидагини оламиз.

$$\int f_m^*(x)F(x)dx = \sum_n c_n \int f_m^*(x)f_n(x)dx = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$$

Демак

$$\int f_m^*(x)F(x)dx = c_m \quad (1.12)$$

1.1.5. ОПЕРАТОРЛАРНИ МАТРИЦА ШАКЛИДА ИФОДАЛАШ.

Дискрет хусусий, (характеристик) L_n қийматларга ва $\psi_n(x)$ характеристик функцияларга эга бўлган чизиқли, ўзига қўшма \hat{L} операторни қараймиз. 6-теоремага асосан ихтиёрий функцияни қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин

$$\varphi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (1.13)$$

$\varphi(x)$ функцияни аниқлаш учун $\psi_n(x)$ функциялар маълум деб ҳисоблангани боис c_1, c_2, \dots, c_n коэффициентларни кўрсатиш етарлидир. Шунинг учун ҳам c_1, c_2, \dots, c_n қийматларнинг тўлиқ тўпламига $\varphi(x)$ функциянинг L -тасаввурда ифодаланиши дейилади (чунки, характеристик функциялар \hat{L} операторнинг L_n хусусий қийматларига тегишлидир). \hat{L} операторнинг хусусий функциялар тўплами $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x)$, га L -тасаввурда ифодалашнинг базиси деб аталади.

Бирор \hat{M} оператор $\chi(x)$ функцияга таъсир этиб уни $\varphi(x)$ функцияга ўтказсин

$$\varphi(x) = \hat{M}\chi(x) \quad (1.14)$$

$\varphi(x)$ ва $\chi(x)$ функцияларни (1.13) кўринишда ифодалаймиз.

$\varphi(x) = \sum_n b_n \psi_n(x)$; $\chi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$ Бу қийматларни (1.14) га

кўямиз, у ҳолда

$$\begin{aligned} \sum_n b_n \psi_n(x) &= \hat{M} \sum_n c_n \psi_n(x) \text{ ёки} \\ \sum_n b_n \psi_n(x) &= \sum_n c_n \hat{M} \psi_n(x) \text{ бўлади.} \end{aligned} \quad (1.15)$$

(1.15) ни иккала томонини ψ_k^* га кўпайтириб ва x нинг ҳамма қийматлари бўйича интеграллаб қуйидаги тенгликни оламиз

$$\begin{aligned} \sum_n b_n \int \psi_k^* \psi_n(x) dx &= \sum_n c_n \int \psi_k^*(x) \hat{M} \psi_n(x) dx \text{ ёки} \\ b_k &= \sum_n c_n \int \psi_k^*(x) \hat{M} \psi_n(x) dx \end{aligned} \quad (1.16)$$

Қуйидаги белгилашни киритамиз

$$M_{kn} = \int \psi_k^*(x) \hat{M} \psi_n(x) dx \quad (1.17)$$

(1.17) ни ҳисобга олиб (1.16) ни қуйидагича ёзиш мумкин

$$b_k = \sum_n M_{kn} c_n \quad (1.18)$$

(1.18) тенглик худди (1.14) каби $\chi(x)$ функциядан $\varphi(x)$ функцияга ўтишни ифодалайди (L -тасаввурда). Бу ўтиш M_{kn} коэффициентлар орқали амалга оширилади. Шундай қилиб, ҳамма M_{kn} катталикларнинг тўплами L -тасаввурдаги \hat{M} операторидир.

\hat{M} операторни ҳосил қилувчи M_{kn} қийматларнинг тўпламига матрица дейилади ва у қуйидаги жадвал шаклида ёзилади

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1n} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{n1} & M_{n2} & \dots & M_{nn} \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

Қаторлар ва устунлар сони тенг бўлган матрицага квадратик матрица дейилади. M_{kn} лар матрицанинг элементлари дейилади. Биринчи индекс k қаторни, иккинчи индекс n эса устунни номерлайди. Одатда номерлар \hat{L} оператор хусусий қийматларининг ортиши тартибида қўйилади.

$L_1 \leq L_2 \leq \dots \leq L_n \leq \dots$ Адабиётларда матрицанинг элементлари куйидагича ҳам белгиланади

$$(L_k | \hat{M} | L_n); (k | \hat{M} | n); \langle \psi_k | \hat{M} | \psi_n \rangle$$

1.1.6. МАТРИЦА ШАКЛИДАГИ ОПЕРАТОРЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ.

Матрицанинг диогонал элементлари деб бир хил индексга эга бўлган M_{nn} элементларга айтилади. Фақат диогонал элементлари нолдан фарқли қийматларга эга бўлган матрицага диогонал матрица дейилади. Диогонал матрицанинг муҳим хусусий холи, бирлик матрицадир. Бирлик матрица δ_{mn} нинг элементлари куйидагига тенг

$$\delta_{mn} = \int \psi_m^* \psi_n dx = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \text{ бу матрица куйидаги кўринишга эга}$$

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & 0 & \dots & 0 \dots \dots \\ 0 & M_{22} & \dots & 0 \dots \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \dots \dots \\ 0 & 0 & \dots & M_{nn} \dots \dots \end{bmatrix} \quad I = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix}$$

Иккита матрицанинг бир хил жойда жойлашган элементлари бир-бирига тенг бўлса бу матрицалар бир-бирига тенг бўлади

М матрицага комплекс қўшма матрица M^* деб шундай матрицага айтиладики агар бу матрицанинг ҳар бир элементи М нинг ҳар бир элементи билан комплекс қўшма бўлса, яъни $(M^*)_{kn} = (M_{kn})^*$ ёки

$$M^* = \begin{bmatrix} (M_{11})^* & (M_{12})^* & \dots \\ (M_{21})^* & (M_{22})^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11}^* & M_{12}^* & \dots \\ M_{21}^* & M_{22}^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Транспонирланган матрица \tilde{M} деб М матрицанинг қаторларини устунларига алмаштириш орқали ҳосил қилинган матрицага айтилади.

$$\tilde{M} = \begin{bmatrix} \tilde{M}_{11} & \tilde{M}_{12} & \dots & \tilde{M}_{1n} \\ \tilde{M}_{21} & \tilde{M}_{22} & \dots & \tilde{M}_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tilde{M}_{n1} & \tilde{M}_{n2} & \dots & \tilde{M}_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{21} & \dots & M_{n1} \\ M_{12} & M_{22} & \dots & M_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1n} & M_{2n} & \dots & M_{nn} \end{bmatrix}$$

яъни $(\tilde{M})_{kn} = M_{nk}$

Транспонирланган комплекс-қўшма матрица деб \tilde{M} га қўшма бўлган матрицага айтилади ва у M^+ билан белгиланади. Унинг элементлари (M^+) , M^* нинг элементлари индексларини ўрнини алмаштириш орқали олинади, яъни $(M^+)_{kn} = (M^*)_{nk}$

Шундай қилиб,

$$M^+ = \begin{bmatrix} M_{11}^+ & M_{12}^+ & \dots & M_{1n}^+ \\ M_{21}^+ & M_{22}^+ & \dots & M_{2n}^+ \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{n1}^+ & M_{n2}^+ & \dots & M_{nn}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11}^* & M_{21}^* & \dots & M_{n1}^* \\ M_{12}^* & M_{22}^* & \dots & M_{n2}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1n}^* & M_{2n}^* & \dots & M_{nn}^* \end{bmatrix}$$

Унинг элементлари қуйидагича аниқланади.

$$(M^+)_{kn} = (\tilde{M}^*)_{kn} = M_{nk}^*$$

Агар, қўшма матрица берилган матрицага тенг бўлса, яъни $M^+ = M$ (бошқача қилиб айтганда $M_{kn} = M_{nk}^*$) у ҳолда бундай матрицага қўшма комплекс ёки эрмит матрица дейилади.

Бирлик оператор \hat{I} деб шундай операторга айтиладики агар у, ихтиёрий функцияни ўзгаришсиз қолдирса. $\hat{I}\psi(x) = \psi(x)$ Қуйидагига эътибор берамиз. Агар бу тенгликни, хусусий қиймати 1 га тенг бўлган оператор тенглама деб қарасак, бундан ихтиёрий функция бирлик операторнинг хусусий функцияси бўлади деган хулоса келиб чиқади $\hat{I}\psi(x) = I\psi(x)$ ва $I=1$

Теорема. Ўзининг хусусий ифодаланишида оператор диагоналдир, унинг хусусий, характеристик қийматлари матрицанинг диагонали бўйлаб жойлашган бўлади.

Бу теоремани исботлашни, қуйидаги шунга тескари бўлган теоремани исботлаш орқали кўрсатамиз, яъни агар, \hat{A} оператори диагонал матрица кўринишига эга бўлса у ўзининг хусусий кўринишида ифодаланган бўлади.

Исбот. \hat{A} оператори базис функциялардан бирига, масалан, $\psi_n(x)$ га таъсир қилаётган бўлсин. Бунинг натижасида бошқа $\chi(x)$ функция ҳосил бўлади. $\hat{A}\psi_n(x) = \chi(x)$

$\chi(x)$ функцияни шу базис функциялари $\psi_k(x)$ лар бўйича қаторга ёямиз.

$$\chi(x) = \sum_k c_k \psi_k(x)$$

Базиснинг ҳар хил функциялари учун қуйидаги тенгламаларни оламиз

$$\begin{aligned} \hat{A}\psi_1 &= c_1^{(1)}\psi_1 + c_2^{(1)}\psi_2 + \dots \\ \hat{A}\psi_2 &= c_1^{(2)}\psi_1 + c_2^{(2)}\psi_2 + \dots \end{aligned} \quad (1.20)$$

Бу тенгламаларнинг ўнг томонидаги коэффицентлар (1.17) формула орқали топилади. Бунинг учун (1.20) ни ψ_i^* га кўпайтириб кейин интеграллаймиз.

$\int \psi_i^* \hat{A}\psi_1 dx = c_i^{(1)} = A_{i1}$. Худди шундай, $\int \psi_i^* \hat{A}\psi_2 dx = c_i^{(2)} = A_{i2}$ ёки бошқача айтганда $c_i^{(1)} = A_{i1}$ ва $c_i^{(2)} = A_{i2}$.

Демак бу коэффицентлар \hat{A} операторнинг матрица элементлари ҳисобланади. Шунинг учун

$$\begin{aligned} \hat{A}\psi_1 &= A_{11}\psi_1 + A_{12}\psi_2 + \dots + A_{1n}\psi_n + \dots \\ \hat{A}\psi_2 &= A_{21}\psi_1 + A_{22}\psi_2 + \dots + A_{2n}\psi_n + \dots \\ &\dots \\ \hat{A}\psi_n &= A_{n1}\psi_1 + A_{n2}\psi_2 + \dots + A_{nn}\psi_n + \dots \end{aligned} \quad (1.21)$$

Теореманинг шартига кўра A матрица диагонал эди, бу дегани $i \neq j$ бўлганда A матрица $A_{ij} = 0$ демакдир. Буни ҳисобга олсак (1.21) тенгликлар қуйидагича ёзилади

$$\hat{A}\psi_1 = A_{11}\psi_1; \quad \hat{A}\psi_2 = A_{22}\psi_2; \quad \hat{A}\psi_n = A_{nn}\psi_n$$

ψ_n функциялар A_{nn} хусусий қийматларга эга бўлган \hat{A} операторнинг хусусий функциялари бўлади.

Матрицаларни қўшиш ва кўпайтириш. Бирор \hat{C} оператор \hat{A} ва \hat{B} операторларнинг йиғиндиси бўлсин. У ҳолда A ва B

матрицаларнинг йиғиндиси сифатида \hat{C} операторнинг матрицаси тушинилади. Бу матрицанинг элементларини жуда осон топиш мумкин.

$$C_{mn} = \int \psi_m^* \hat{C} \psi_n dx = \int \psi_m^* (\hat{A} + \hat{B}) \psi_n dx = \int \psi_m^* \hat{A} \psi_n dx + \int \psi_m^* \hat{B} \psi_n dx = A_{mn} + B_{mn}$$

Демак

$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn} \quad (1.22)$$

Операторлар кўпайтмасининг матрица элементларини топамиз. $\hat{C} = \hat{A} \hat{B}$ бўлсин \hat{C} операторнинг C_{kn} коэффициентларини \hat{A} ва \hat{B} операторларнинг A_{ij} ва B_{lm} матрица элементлари орқали ифодаланган қийматини топамиз. (1.17) га асосан

$$C_{kn} = \int \psi_k^* \hat{C} \psi_n dx = \int \psi_k^* \hat{A} (\hat{B} \psi_n) dx$$

$\hat{B} \psi_n$ нинг ўзини x нинг маълум функцияси сифатида оламиз

$$\hat{B} \psi_n = \varphi(x)$$

Бу функцияни ψ_m функцияси бўйича қаторга ёйиш мумкин

$$\hat{B} \psi_n = \varphi = \sum_m b_m \psi_m(x)$$

$$(1.12) \text{ га биноан } b_m = \int \psi_m^* \varphi dx = \int \psi_m^* \hat{B} \psi_n dx = B_{mn} ;$$

$$\text{Шундай қилиб } \hat{B} \psi_n = \sum_m B_{mn} \psi_m$$

$$\text{У ҳолда } C_{kn} = \int \psi_k^* \hat{A} \sum_m B_{mn} \psi_m dx = \sum_m B_{mn} \int \psi_k^* \hat{A} \psi_m dx = \sum_m A_{km} B_{mn} .$$

Демак

$$C_{kn} = \sum_m A_{km} B_{mn} \quad (1.23)$$

Бу формула матрицаларни кўпайтириш қоидасини ифодалайди.

1.1.7. ОПЕРАТОР ТЕНГЛАМАНИНГ МАТРИЦА ШАКЛИ.

$$\hat{L} \psi = L \psi \quad (1.24)$$

оператор тенгламани

$$\psi(x) = \sum_n c_n \Phi_n(x) \quad (1.25)$$

қаторга ёйиш ифодасидан фойдаланиб матрица шаклида ёзиш мумкин, бу ерда $\Phi_n(x)$, $\hat{M}\Phi_n = M_n\Phi_n$ тенгламанинг ечимидир, яъни $\Phi_n(x)$ маълум. (1.25) ни (1.24) га қўямиз.

$$\hat{L}\sum_n c_n \Phi_n(x) = L\sum_n c_n \Phi_n(x)$$

бу тенгликни $\Phi_m^*(x)$ га кўпайтириб ва x бўйича интеграллаб қуйидагини оламиз

$$\begin{aligned} \int \Phi_m^*(x) \hat{L} \sum_n c_n \Phi_n(x) dx &= \int \Phi_m^*(x) L \sum_n c_n \Phi_n(x) dx \\ \sum_n c_n \int \Phi_m^*(x) \hat{L} \Phi_n(x) dx &= \sum_n c_n L \int \Phi_m^*(x) \Phi_n(x) dx \\ \sum_n L_{mn} c_n &= L c_m \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$m = 1, 2, 3, \dots$$

(1.24) тенгламада $\psi(x)$ функция ахтарилаётган функция $\Phi_n(x)$ эса берилган (маълум) функция. Шунинг учун, c_n ни топсак $\psi(x)$ ни топган бўламиз. (1.26) формула билан ифодаланган тенгламалар системаси c_n коэффициентларни топиш учун хизмат қилади, чунки L_{mn} , M - тасаввурдаги \hat{L} операторнинг матрица элементларидир. (1.26) система c_n коэффициентларни аниқлаш учун хизмат қиладиган чизикли бир жинсли тенгламаларнинг чексиз системасидир. Бу эса ўз навбатида юқорида айтганимиздек M - тасаввурдаги $\psi(x)$ тўлқин функциясини ва операторнинг хусусий қийматларини топишдир. Ёйиқ ҳолда бу тенглама қуйидагича ёзилади.

$$L_{11}c_1 + L_{12}c_2 + \dots + L_{1n}c_n + \dots = Lc_1$$

$$L_{21}c_1 + L_{22}c_2 + \dots + L_{2n}c_n + \dots = Lc_2$$

.....

$$\begin{aligned}
(L_{11} - L)c_1 &= L_{12}c_2 + \dots + L_{1n}c_n + \dots = 0 \\
L_{21}c_1 + (L_{22} - L)c_2 &+ \dots + L_{2n}c_n + \dots = 0 \\
\dots & \\
L_{n1}c_1 + L_{n2}c_2 + \dots &+ (L_{nn} - L)c_n + \dots = 0
\end{aligned}
\tag{1.27}$$

Алгебра курсидан маълумки (1.27) тенгламалар системаси унинг коэффициентларидан тузилган детерминант нолга тенг бўлганда ечимга эга бўлади.

$$\begin{bmatrix}
L_{11} - L & L_{12} & \dots & L_{1n} \\
L_{21} & L_{22} - L & \dots & L_{2n} \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} - L
\end{bmatrix} = 0
\tag{1.28}$$

(1.28) шартни қаноатлантириш учун L сонини маълум йўл билан танлаб олиш керак, чунки ҳамма L_{mn} олдиндан берилган. Шунинг учун, (1.28) ни L_n хусусий қийматларни топиш учун тенглама сифатида қараш керак. Бу тенгламаларни ечиш орқали умуман олганда дискрет спектрнинг чексиз кўп хусусий L_n қийматларини топамиз. Ҳар бир L_k га унинг хусусий функцияси $\psi_k(x)$ ни аниқловчи чексиз кўп $c_1^k, c_2^k, \dots, c_n^k$ коэффициентлар тўплами мос келади.

$$\psi_k(x) = \sum_n c_n^k \Phi_n(x)
\tag{1.29}$$

1.2. ҲОЛАТ ФУНКЦИЯСИ.

1.2.1. де БРОЙЛ ҒОЯЛАРИ

Дифракция ва интерференция ҳодисалари ёруғликни тўлқин табиатига эга эканлигига гувоҳлик беради, лекин шу билан бирга фотоэффект ва Комптон эффекти эса уни корпускула (зарра) хоссасига эга эканлигини кўрсатади. Демак, ёруғликни бундай корпускула-тўлқин дуализми, иккиёқламалиги билан ҳисоблашишга тўғри келади.

1923 йилда француз олими Луи де Бройл бундай корпускула-тўлқин иккиёқламалик нафақат ёруғликка тегишли, балки барча моддий жисмлар учун характерлидир деган ғояни айтди. Хусусан у,

эркин заррачага ясси монохраматик тўлқинни таққосламоқ (қиёс қилмоқ) керак деб тахмин (фараз) қилди. Эркин заррани тўлқин катталиклари яъни, частотаси ω ва тўлқин узунлиги λ , унинг механик характеристикалари бўлган импульси P ва энергияси E билан қуйидаги муносабатлар орқали боғланган

$$\omega = \frac{E}{\hbar}, \quad \vec{k} = \frac{\vec{P}}{\hbar} \quad (2.1)$$

$$[k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{h}{P}]$$

Бу ерда \vec{k} -тўлқин вектори, уни модули тўлқин сони дейилади.

де Бройл гипотезаси кўп ўтмасдан тажрибада жуда ишончли тасдиқланди. 1923 йилда К.Дэвиссон ва Кунсманлар тажрибада электронлар дастаси кристалл юзасидан сочилганда дифракцион максимумлар ҳосил бўлишини кузатганлар. Кейинроқ, 1927 йилда Дэвиссон ва Л.Джермерлар электронларни тўлқин хоссаларини аниқлаш мақсадида қўйилган тажрибада олдинги натижаларни тасдиқладилар.

Ҳозирги вақтда кўплаб ўтказилган тажрибалар, назарий тадқиқотлар ва уларни амалда қўлланилишидан сўнг ҳамма заррачалар фотонлар, электронлар, протонлар, атомлар, ва молекулалар тегишли, қулай шарт-шароитларда ўзини тўлқин хоссасини намоён қилиши жуда яхши маълумдир. Масалан, дифракция ҳодисасини кузатиш учун заррачалар дастаси ўз йўлида, ўлчамлари (2.1) формулага кўра алоҳида заррачага таққосланадиган де Бройл тўлқинлари узунлигига мос келадиган тўсиққа дуч келиши керак. де Бройл тўлқинларини интерференцияси кузатиладиган ҳодисалар ҳам бор.

Маълумки, интерференция ва дифракция ҳодисалари фақат тўлқин хоссасига эга бўлган материя (тўлқин жараёнлари) учун хосдир. Демак, микрзаррачалар тўлқин хоссасини намоён қилади. Корпускула, яъни классик механикани моддий нуқталари ҳаракат қилганда ёки бирор жисм билан ўзаро таъсир қилганда бундай ҳодисалар бўлмайди.

де Бройл гипотезаси "материя тўлқинлари"ни табиати ҳақида ҳеч нима демайди.

1.2.2. ТҮЛҚИН ЗАРРАЧА ИККИЁҚЛАМАЛИК

Классик механикада ва электродинамикада ишлатиладиган моддий объектларни асосий икки моделини эслайлик.

Жисм ҳаракатини ўрганишда у босиб ўтган йўл (ёки жисмлар орасидаги масофа) уни ўлчамларидан катта бўлса жисм моддий нуқта билан алмаштирилади. Моддий нуқта t вақтнинг ҳар бир лаҳзасида фазонинг координатаси x , y , z бўлган маълум бир нуқтасида бўлади ва унинг ҳаракати қуйидаги кинематик тенглама билан ифодаланади.

$$\vec{r} = \vec{r}(t), \quad \vec{v} = \dot{\vec{r}}(t) \quad (2.2)$$

Изнинг (траекторияни) ҳар бир нуқтасидаги тезликни топиш мумкин.

Классик физика жисмлардан ташқари ҳар хил майдонларни ҳам ўрганади. Масалан, электромагнит майдон, материянинг фазода узлуксиз тақсимланган кўринишидир. Вақтнинг ҳар бир лаҳзасида майдонни ҳар бир нуқтаси маълум характеристикалар ёрдамида берилади. Улар майдонни характерловчи катталиклар деб аталади. Электромагнит майдон учун асосий катталиклар сифатида электр майдон кучланганлиги \vec{E} ва магнит майдон индукцияси \vec{B} хизмат қилади.

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t); \quad \vec{B} = \vec{B}(\vec{r}, t)$$

Майдонни ҳаракати, бу вақт ўтиши билан фазони ҳар бир нуқтасида уни характерловчи катталикларни ўзгаришидир. Бу нуқтаи-назардан майдон ўзгаришини тўлқин табиати жуда характерлидир. Охир-оқибатда ихтиёрий тўлқин энг оддий, ясси монохроматик тўлқинларни тўпламидан иборатдир.

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(k\vec{r} - \omega t)} \quad (2.3)$$

Тўлқин майдони ва моддий нуқтани таққослаган вақтда (2.2) ва (2.3) тенгламаларни таққослаш керак. Материяни ҳозиргина қаралган моделлари нуқта ва тўлқин, маълум маънода бир-бирини инкор қилувчи хоссаларга эга. Нуқта, бу чекланган объект, унда жисмни массаси тўпланган, у маълум чекли ўлчамга, энергияга, импульсга, зарядга (агар жисм зарядланган бўлса) эга. Тўлқин эса, фазода узлуксиз тақсимлангандир (ясси тўлқин бутун чексиз фазони

эгаллайди), тўлқин майдонида энергия ва импульс ҳам узлуксиз тақсимлангандир. Агар моддий нуктани ҳаракати унинг ўрни ва тезлиги орқали тўласинча баён қилинса, тўлқин учун тўлқин фронтини ҳаракатини, энергия ва импульс оқимларини кўрсатиш мумкин, лекин унинг жойи ҳақида гапириш маънога эга эмас.

Шундай қилиб, у ёки бу моддий объектни баён қилиш учун у ёки бу моделдан бири танланиши керак, битта объект ҳам моддий нукта ҳам тўлқин моделлари орқали баён қилиниши мумкин эмас.

1.2.3. де БРОЙЛ ТЎЛҚИНЛАРИНИНГ СТАТИСТИК ЭҲТИМОЛИЯТ КАБИ ТАЛҚИН ҚИЛИНИШИ

де Бройл тўлқинларининг физикавий маъноси нима ва улар модданинг заррачалари билан қандай боғланган?

Бир мунча вақт Шредингер эътиқод қилган ғоялардан бири қуйидагича. Ҳақиқатда заррача ва тўлқиннинг дуализми йўқ. Фақат тўлқинлар мавжуд холос. Заррачалар эса тўлқинларнинг суперпозициясидан иборат. Чунки Фурьенинг математик теоремасига кўра, турли йўналиш бўйича тарқалаётган, частотаси ҳар хил бўлган тўлқинлардан тўлқин пакети тузиш мумкин. Тўлқин пакети - тўлқинларнинг шундай мажмуасики, улар вақтнинг маълум бир пайтида қўшилишганда, фазонинг маълум бир кичик қисмида бир-бирини кучайтиради, бошқа қисмларида эса бир-бирини тўлиқ сўндиради. Бундай тўлқин пакети заррачанинг ўзидир. де Бройл тўлқинларининг интенсивлиги заррача ҳосил бўладиган муҳитнинг зичлигига пропорционал бўлган катталиқ сифатида қаралади. Тўлқин пакетининг маркази тўлқин группаларини марказига ўхшаб вакуумда группавий тезлик билан тарқалиши кераклиги бундай нуктаи назарни гўёки тасдиқлаш учун хизмат қилади. Қуйидаги формулага кўра де Бройл тўлқинларининг группавий тезлиги заррачанинг тезлигига тенгдир.

$$v_{gp} = v$$

Лекин, тўлқин пакети узоқ вақт ўзини заррача сифатида тутиши мумкин эмас. Бунга сабаб шуки де Бройл тўлқинлари ҳатто вакуумда ҳам дисперсия хоссасига эга. Ҳақиқатан ҳам заррачанинг

импульси P ва унинг энергияси E орасидаги боғланиш куйидаги формула орқали ифодаланилади.

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 - P^2 = (m_0c)^2 \quad (2.4)$$

Формулага E ва P ларнинг куйидаги қийматларини қўйиб де Бройл тўлқинлари учун дисперсия қонунини оламиз. $E = \hbar\omega$
 $P = \hbar k$

$$\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 - (\hbar k)^2 = (m_0c)^2 \quad (2.5)$$

Бундан де Бройл тўлқинларининг фазовий тезлиги $v_\phi = \frac{\omega}{k}$ частота ω га боғлиқлиги кўриниб турибди. Энди куйидагича фикр юритамиз, вақтнинг маълум бир пайтида (масалан $t = 0$ да) де Бройл тўлқинлари фазонинг қандайдир кичик қисмида бир-бирини кучайтирсин, бошқа жойларида эса тўлқин майдони нолга айлансин (нол бўлсин). Бу ҳолда тўлқин пакети қандай ўзгаради деган савол туғилади. Тўлқин пакетини ташкил қилган, частотаси ҳар хил бўлган монохроматик тўлқинлар турли хил фазовий тезликлар билан тарқалиб кетади. Бу эса ўз навбатида деформацияга, ёйилиб кетишга ва охир оқибатда бошланғич тўлқин пакетининг емирилишига олиб келади. Шундай қилиб, заррача тўлқинлар мажмуаси сифатида талқин қилинса у, беқарор ва тезда емирилиб кетган бўларди. Бу эса ҳақиқатга мутлақо тўғри келмайди. Шунинг учун, заррача де Бройл тўлқинларидан ташкил топган тўлқин пакети бўлиши мумкин эмас.

Бунга тескари бўлган нуқтаи назарни ҳам қабул қилиш мумкин эмас; яъни заррачалар бирламчи, тўлқинлар эса уларнинг мажмуасидан (тўпламидан) иборат, бошқача қилиб айтганда, тўлқинлар ҳавода тарқалаётган товушга ўхшаб заррачалардан ташкил топган муҳитда пайдо бўлади деб ҳисоблаш. Агар шундай бўлса, бу муҳит етарли даражада зич бўлиши керак. Чунки, муҳит заррачалари орасидаги ўртача масофа тўлқиннинг узунлигига қараганда жуда кичик бўлса, заррачалардан иборат муҳитдаги тўлқин тўғрисида гапириш мумкин. Юқорида биз кўрдикки де Бройл тўлқинлари учун ҳамма ҳолларда бу шарт бажарилмайди.

Ҳатто, бу қийинчиликни енгиб ўтганимизда ҳам бу нуқтаи назарни рад этишга тўғри келарди. Бу нуқтаи назарга кўра, тўлқин хоссаси алоҳида олинган заррачага эмас балки, кўп заррачалардан ташкил топган системага хосдир. Лекин, тажриба шуни кўрсатадики алоҳида олинган заррача ҳам тўлқин хоссасига эгадир. Бундай тажрибаларни Биберман, Сушкин, Фабрикант электронлар билан, Яноши эса фотонлар билан ўтказган.

Биберман, Сушкин ва Фабрикант ўтказган тажрибада электронларнинг шундай кучсиз дастаси ишлатилганки, дифракцион система орқали ўтаётган электронларнинг иккита кетма-кет ўтиши орасидаги ўртача вақт битта электроннинг бутун асбоб орқали ўтиши учун кетадиган вақтдан тақрибан 300000 марта катта бўлган. Бундай шароитда электронларнинг бир-бири билан ўзаро таъсири ҳеч қандай роль ўйнамайди. Шунга қарамасдан, етарлича катта экспозиция билан олинган дифракцион картина интенсивлиги 10^7 марта катта бўлган электронлар дастаси билан қисқа вақтда олинган дифракцион картинадан (тасвирдан) ҳеч фарқ қилмаган. Иккала ҳолда ҳам фотопластинкага келувчи электронлар сони бир хил бўлиши муҳимдир. Бу тажрибалар алоҳида олинган заррача ҳам тўлқин хоссасига эга эканлигини кўрсатади. Водород атомини ягона электрони тўлқин хоссасига эга бўлиши юқоридаги даъвои билвосита тасдиқлайди. Бу ҳолда ҳам электронлар тўпламидан ташкил топган муҳит ҳақида гапириш маъносиздир.

де Бройл тўлқинларини физикавий талқин қилиш учун бўлган юқоридаги икки уриниш гипотезага (фараз, тахмин) асосланган фикр юритиш эди. Тажрибада олинган натижаларни тушунтиришга бу иккала фикр ҳам яроқсиз эканлиги кўринди. Фараз қилайлик, заррачалар дастаси (аниқлик учун электронлар дастаси) бирор дифракцион қурилмага масалан, кристалга тушаётган бўлсин. Юқорида айтилганидай битта заррачани ҳамроҳи бўлган де Бройл тўлқинлари учун дифракция ҳодисаси хосдир. Шунинг учун, кристалга тушувчи даста фақат битта электрондан иборат деб ҳисоблаймиз. де Бройл электрон тўлқини кристалдан ўтгандан сўнг бир нечта дифракцион дасталарга ажралиб кетади. Ҳар бир бўлинган дастада электроннинг маълум бўлаги бор деб ҳисоблаш

мумкин эмас. Электрон ҳар доим бутун заррача сифатида намоён бўлади ва таъсир қилади, ҳеч қачон электронни бўлаклари қайд қилинмаган. Бу билан у, микродунёга хос бўлган атомизм хоссасини намоён қилади. Фараз қилайлик, дифракция натижасида ажралган дасталардан бирининг йўлига электронларни қайд қилиш учун ҳисоблагич ўрнатайлик. Ҳисоблагич доим бутун электрон борлигини кўрсатади. Бундан, электрон ҳисоблагич қайд қилгунча фақат қаралаётган дастада бўлган ва шунинг учун, дифракция натижасида ҳосил бўлган бошқа электрон дасталари ҳеч қандай роль ўйнамайди. Яъни, бу дасталарнинг ўзи умуман бўлмаган деб хулоса қилиш мумкин эмас. Чунки, бундай нуқтаи-назар электрон классик механикадаги моддий нуқта каби тажрибавий қурилмадан ўтади деган хулосага олиб келади. Бу эса электронларни дифракция ва интерференция хоссасига эга бўлишини инкор этади. Агар, шу тажрибани бошқа электрон билан такрорласак электрон умуман олганда олдингисидан бошқа дифракцияланган дасталарнинг бирида қайд қилинади. Бунга ўхшаш қийинчиликлар М.Борнни де Бройл тўлқинларини статистик талқин қилишни тавсия қилишга мажбур қилди. Шу орқалигина заррачаларнинг атомистик (бир бутунлик, бўлинмаслик) ва тўлқин хоссаларини бирга қўшиш мумкин.

Статистик талқинга кўра де Бройл тўлқинларини эҳтимолият тўлқинлари сифатида қараш мумкин. Янаям аниқ қилиб айтсак, фазонинг маълум бир жойида де Бройл тўлқинларининг интенсивлиги шу жойда заррачани топиш эҳтимолиятига пропорционалдир. Лекин, заррачанинг статистик ёки эҳтимоллик хоссаси тажрибада кўп заррачалар билан ёки маълум шароитларда битта заррача билан кўплаб такрорлаш орқали ўрнатилади. Статистика ва эҳтимолият тўғрисида гапириш фақат шу ҳолдагина маънога эгаки, қачонки бу тушунчалар тегишли бўлган маълум элементлар тўпламига нисбатан айtilган бўлса. Бу, бир вақтда кузатилган кўп элементларнинг тўплами ёки вақтнинг кетма-кет пайтларида кузатиладиган битта элемент бўлиши мумкин. Квант механикасида элементларнинг бундай тўпламига квант ансамбллари дейилади. Квант ансамбли қандайдир макроскопик параметрларни (катталикларни) бериш (йўли билан) орқали амалга

ошади. Квант механикасининг асосий қоидаларидан бири ҳам шудир.

Бу албатта тўлқин хоссаси фақат заррачалар ансамблига тегишли, алоҳида олинган заррачаларга тегишли эмас деган тушунчани англамайди. Фақат шундай хоссаларни аниқлаш учун заррачалар ансамбли зарурдир.

Ҳодисаларни статик талқин қилиш биринчи мартаба статистик физикада пайдо бўлди. Лекин, классик статистик физиканинг асосида системанинг ҳар бир хусусий микрозаррачасини вақт бўйича ҳатти-ҳаракатини аниқ айтиш имконини берувчи динамиканинг қонунлари ётади. Буни учун, фақат ҳамма микрозаррачалар учун бошланғич шартларни ва улар ўртасидаги ўзаро таъсир кучларини билиш керак. Масалан, газнинг ҳолати унинг макроскопик параметрлари, яъни температураси, босими ва ҳажми орқали аниқланади. Лекин, унинг бу ҳолатини вақтнинг ҳар бир лаҳзасидаги ҳар бир заррачанинг жойи (координатаси) ва тезлиги орқали ҳам аниқлаш мумкин. Газ ҳолатини ҳар бир заррачани координатаси ва тезлиги орқали ифодалаш бу ҳолатни макроскопик ифодалашга нисбатан яширин параметрлар ролини ўйнайди, яъни ўзини макроскопик намоён қилмайдиган катталар ролини ўйнайди. Шунга ўхшаш квант механикаси томонидан системанинг ҳолатини статик талқин қилиш асосида ҳам ҳозирги замон фани эришган даражага қараганда система ҳолатини янаям аниқроқ, батафсилроқ аниқлайдиган номаълум яширин параметрларни ҳатти-ҳаракатини бошқарадиган қандайдир номаълум динамик қонунлар бор деб ўйлаш мумкин.

Ҳозирги вақтда ҳақиқатдан ҳам шундай нуқтаи-назар бор, лекин у ҳозиргача бирор фойдали натижа олиб келгани йўқ. Шунинг учун ҳам биз, яширин параметрлар ҳақидаги масалани (бир томонга) четга қўйиб ҳозирги замон квант механикаси берадиган статик талқин билан чекланамиз.

Заррачаларнинг, масалан, электроннинг дифракцияси статистик нуқтаи-назарга кўра қандай тушунтирилади? Электронлар дифракцион панжарага келиб тушишидан олдин маълум бир потенциаллар фарқига эга бўлган майдонда тезланиш олади. Потенциаллар фарқининг бу қийматига де Бройл

тўлқинининг битта қиймати мос келади. Бу тезлаштирувчи потенциал заррачаларнинг тегишли квант ансамблини ажратиб олувчи макроскопик параметр бўлиб ҳисобланади. Электронлар фотопластинкага қайд қилинаётган бўлсин. Ҳаракати кузатилаётган электронни фотопластинкани қайси жойига келиб тушишини етарли даражадаги аниқликда олдиндан айтиш мумкин эмас, фақат уни маълум бир жойга келиб тушиши эҳтимолиятини айтиш мумкин холос. Электронни фотопластинканинг у ёки бу нуқтасига келиб тушиш эҳтимолияти шу нуқтадаги де Бройл тўлқинларининг интенсивлигига пропорционалдир. Ҳар бир электрон фотопластинкада доғ қолдиради. Агар, электронлар сони кам бўлса фотопластинка оз сондаги ўқ билан отилган нишонга (мишень) ўхшайди. Доғларни фотопластинкада жойлашишида бирор-бир қонуният кузатилмайди. Қачонки пластинкага кўп сондаги электронлар келиб тушса статистик қонуният кузатилади. Бу ҳолда заррачалар асосан фотопластинканинг шундай жойларига жойлашадики, бу жой де Бройл тўлқинларининг дифракцион максимум берадиган жойи бўлади. Тегишли доғларнинг тўплами тажрибада олинadиган дифракцион картинанинг айнан ўзидир. Электронлар ўртасидаги электростатик итаришиш ҳисобга олмайдиган даражада кичик бўлганда дифракцион картина қандай олинишдан қатъий назар, яъни дифракцион панжара орқали кетма-кет битта-битта ўтказиб ҳосил қилинадими ёки сони шунга тенг бўлган электронларни бирдан ўтказиб ҳосил қилинадими, иккала ҳолда ҳам бир хил дифракцион картина ҳосил бўлади.

де Бройл тўлқинларининг символик характерга эга эканлиги шундан кўринадики де Бройл ясси тўлқинларини ифодаловчи

$$\psi = \psi_0 e^{i(kr - \omega t)} \quad (2.6)$$

функция $\psi(\vec{r}, t)$ жиддий комплекс. Бундай типдаги комплекс функциялар билан классик физикада ҳам танишган эдик. Лекин у ерда, физикавий маъно ифодаларнинг ҳақиқий қисми билан боғланган эди. Ифоданинг ҳақиқий қисмини унинг тегишли мавҳум қисми билан тўлдиришнинг ҳожати йўқ эди. Бу аввалам бор, фақат математик ўзгаришларни қисқартириш ва охириги натижаларни изоҳлашни осонлаштириш мақсадида қилинган эди. Квант механикасида иш бошқачароқ турибди. Бу ерда $\psi(\vec{r}, t)$ функция

умуман олганда (асосан) комплекс кўринишда. Реал физикавий маънога эга бўлган ҳамма физикавий катталиклар $\psi(\vec{r}, t)$ комплекс функциясининг фақат ҳақиқий қисми орқалигина эмас балки бутун функция орқали ифодаланади. Албатта комплекс функцияларни қўллашдан бутунлай воз кечиш мумкин эди. Лекин бу ҳолда, де Бройл тўлқинларини тасвирлаш учун битта эмас балки, иккита ҳақиқий функция керак бўларди. Улардан биттаси комплекс функцияларнинг ҳақиқий қисмини, иккинчиси эса унинг мавҳум қисми олдидаги коэффицентни ифодалаган бўларди. Лекин, бундай йўл тутиш ишни мураккаблаштирган бўларди холос.

Энди заррачани фазонинг маълум бир (ихтиёрий) жойида топиш эҳтимолиятини ψ функция модулининг квадрати кўринишида ифодалаш мумкин.

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi$$

де Бройлнинг (2.6) кўринишдаги ясси тўлқинлари учун бу модулни квадрат куйидагига тенг бўлади.

$$\psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = \psi_0^* \psi_0 = \text{const.}$$

Яъни, фазонинг ихтиёрий жойида заррачани топиш эҳтимолияти бир хилдир. Чексиз вақт (оралиғида) ичида текис ҳаракат қилаётган заррача учун бундан бошқа ҳар қандай натижа фазонинг бир жинслилиги билан мос келмайди. Агар де Бройл тўлқинлари учун, (2.6) кўринишдаги комплекс ифода ўрнига ҳақиқий, масалан, \sin ёки \cos каби функциялар олинса юқоридаги натижага келиб бўлмас эди. Бу ҳол ҳақиқий функциялар ўрнига комплекс кўринишдаги функцияларни ишлатиш қулай эканлигини оқлашни бир йўли бўлиб хизмат қилади. Агар ҳар бир функция жиддий комплекс бўлса интерференция ҳодисаси кузатиладими йўқми? Иккита де Бройл тўлқини қуйидаги функциялар орқали ифодаланган бўлсин.

$$\psi_1 = e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad \psi_2 = e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t - \delta(r))}$$

яъни, иккала тўлқин ўртасида $\delta(r)$ фазалар фарқи бўлсин. Буларни устама-уст қўйганда (қўшганда) $\psi = \psi_1 + \psi_2$ тўлқин ҳосил бўлади.

Заррачани фазонинг бирор жойида топиш эҳтимолияти куйидагига пропорционал бўлади.

$$\begin{aligned} \psi^* \psi &= (\psi_1^* + \psi_2^*)(\psi_1 + \psi_2) = (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2) + (\psi_2^* \psi_1 + \psi_1^* \psi_2) = \\ &= 2 + (e^{i\delta} + e^{-i\delta}) = 2(1 + \cos \delta) \end{aligned}$$

Бу ифода, фазалар фарқи $\delta(\vec{r})$ га боғлиқ равишда фазода -2 дан +2 гача ўзгарувчи $2 \cos \delta(\vec{r})$ интерференция ҳадини ўз ичига олади. Шундай қилиб, интерференция кузатилади.

Ҳозиргача $\psi = \psi_0 e^{i(k\vec{r} - \omega t)}$ орқали ифодаланган де Бройл тўлқинлари ҳақида гапирилди холос. Бундай тўлқинлар текис ҳаракат қилаётган эркин заррачага ҳамроҳлик қилади. Энди олинган натижаларни ихтиёрий куч майдонларида ихтиёрий ҳаракат қилаётган заррача учун умумлаштириш керак. Бундай ҳолатларда квант механикасида заррача ҳолатининг тўлиқ баёни де Бройл ясси тўлқини орқали эмас балки координата ва вақтга боғлиқ бўлган, нисбатан мураккаб комплекс функция орқали ифодалангани. Унга тўлқин функцияси дейилади. Заррачани эркин ҳаракатини ифодаловчи тўлқин функцияси де Бройлнинг ясси тўлқинига айланади. Тўлқин функциясининг ўзи қандайдир ёрдамчи символ сифатида киритилади ва тўғридан тўғри кузатиладиган катталикларга кирмайди. Лекин, уни билиш тажрибада ўлчанадиган (олинадиган) катталикларнинг қийматини статистик, олдиндан айтиш имконини беради.

1.2.4. ТЎЛҚИН ФУНКЦИЯСИ

Биз ўрганаётган объект квант механикасининг қонунларига бўйсинувчи микрозаррачалар бўлгани билан уларнинг ҳатти-ҳаракатини ўлчов асбобларининг кўрсатишига қараб баҳолаймиз. Шунинг учун, классик физиканинг кўп тушунчалари вақт, тезлик, импульс, координата, энергия, масса, заряд ва ҳокозалар ўз маъносини квант механикасида ҳам сақлайди. Хусусан, улар билан системанинг у ёки бу хоссаларини ифодалаш ва ўлчаш мумкин. Бошқача қилиб айтганда, берилган координаталар ва тезлик материал нуктанинг ҳолатини аниқлайди. Лекин, улар ўзининг муҳимлиги ва хоссалари жиҳатидан баъзи ҳолларда классик

механикидан фарқ қилади Бундан ташқари, классик механикада бўлмаган баъзи тушунчалар бор масалан, буларнинг биттаси, заррачанинг спини кимёда катта рол ўйнайди.

Классик механикада жисм ҳаракатини ифодалайдиган тенгламалар ёрдамида (масалан, Ньютон тенгламалари ёрдамида) унинг маълум вақтдаги

турган жойи ва тезлиги аниқ бўлса, кейин қандай ҳаракат қилишини олдиндан аниқ айтиш мумкин. Квант кимёсида энг кўп ишлатиладиган ва энг оддий ҳол координаталар воситасида ифодалаш билан танишамиз. Бу ҳолда тўлқин функцияси координатанинг ҳамда вақтнинг функцияси сифатида қаралади.

Заррачалар сони N та бўлган системани қараймиз Бу заррачаларни нуқталар сифатида қарасак, уларнинг фазодаги ҳолатини $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N$ координаталар ёрдамида кўрсатиш мумкин. Тажрибалар шуни кўрсатадики, спиннинг қандайдир ўққа масалан, z ўқига нисбатан олинган проекциясини ҳам ҳисобга олиш керак. Ҳар бир заррача спинининг проекцияси умуман олганда бир қанча қийматларга эга бўлиши мумкин. Масалан, электрон спинининг иккита проекцияси $s_z = \pm 1/2$ бор. Мураккаб заррачалар спинининг бир нечта проекцияси бор, шу билан бирга баъзи заррачалар спинининг проекцияси нолга тенг.

Демак, ҳар бир i -заррачанинг тўртта характеристикаси бор: x_i, y_i, z_i ва s_i .

Тўлқин функциясини умумий ҳолда юнон ҳарфи Ψ билан белгилаш қабул қилинган.

Агар, тўлқин функцияси

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (2.7)$$

маълум бўлса, заррачалар системасининг ҳолати берилган ва система Ψ ҳолатда турибди дейилади. Тўлқин функцияси (2.7) да x_i, y_i, z_i координаталар классик механикадаги каби вақтнинг функцияси сифатида эмас, балки мустақил ўзгарувчилар сифатида қаралади, шунинг учун уларнинг қийматларини ихтиёрий равишда бериш мумкин.

Тўлқин функцияси Ψ системанинг ҳолатини тўлиқ ифодалайди деб таъкидлаш, система тўғрисида максимал маълумот биламиз деганидир. Бошқача қилиб айтганда, Ψ ёрдамида системанинг шундай шароитда аниқлаш мумкин бўлган ҳамма характеристикасини топамиз (бу характеристикаларни умуман олганда тажрибада топиш мумкин) ва системанинг бундан кейинги ўзгариши қандай бўлишини биламиз (албатта системанинг бундан кейин қандай шароитларда бўлиши берилган бўлса, масалан, унга таъсир қилувчи майдон ва заррачалар ўртасидаги ўзаро таъсир кучи маълум бўлса).

1.2.5. ТЎЛҚИН ФУНКЦИЯСИНИНГ ХОССАЛАРИ

Тўлқин функцияси Ψ системанинг ҳолатини ифодалагани билан унга бирор физик характеристика мос келмайди, шунинг учун у комплекс функция бўлиши мумкин. $|\Psi|^2$ эҳтимолият зичлиги, физикавий характеристика бўла олади. Агар, $|\Psi|^2$ эҳтимолият зичлиги бўлса, $\sum_s \int |\Psi|^2 dv$ ихтиёрий S спинга эга бўлган заррачани ёки системани фазонинг ихтиёрий жойида топишнинг эҳтимолиятидир. Бу ифода системани ташкил этувчи заррачаларнинг спинлари бўйича йиғинди, координат функциялари бўйича эса интеграл олиш кераклигини кўрсатади (одатда қулайлик учун формуладан йиғинди тушириб қолдирилади). Бу катталиқ нормаланган функция учун бирга тенг ва вақт ўтиши билан ўзгармайди.

$$\int |\Psi|^2 dv = 1$$

Тўлқин функцияси система ҳолатини тўлиқ ифодалагани учун бир қийматли бўлади, яъни координаталарнинг ихтиёрий тўплами $x_1, y_1, z_1, s_1, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n$ га маълум t вақтда Ψ нинг битта қиймати мос келади. Икки марта дифференциаллаш амалини ўз ичига олган Гамильтон оператори тўлқин функциясида аниқлангани учун, тўлқин функцияси Ψ ва унинг ҳосиласи узлуксиз бўлиши керак. Тўлқин функциясининг воқеа содир бўлишини

эҳтимоллигини аниқлаш маъноси унинг куйидаги хоссасига олиб келади: ҳажмнинг ихтиёрий элементида заррачани топиш эҳтимолияти чексизликга айланмаслиги керак. Кўпинча бу, функциянинг ўзи чексизликга айланмаслиги керак деган талабга олиб келади. Демак, Ψ чекли бўлиши керак.

Квант механикасининг кўп масалаларида Ψ функциянинг юқорида айтилган хоссалари оператор тенгламанинг хусусий қийматларига қўйиладиган чегаравий шартлар ролини бажаради. Шундай қилиб тўлқин функцияси ψ ўзининг аниқланиш соҳасида бирқийматли, узлуксиз ва узлуксиз дифференциалланувчи, чекли, нормаланган бўлади.

1.2.6. ЎЛЧАШ НАТИЖАЛАРИНИНГ ЭҲТИМОЛИЯТИНИ ҲИСОБЛАШ

Юқорида \hat{M} оператор билан ифодаланадиган физикавий катталиқнинг \bar{M} ўртача қийматини ва унинг кузатиш мумкин бўлган M_1, M_2, \dots, M_n қийматларини қандай топиш кўрсатилган эди. Энди биз, $\psi(x)$ ҳолатда бўлган системанинг M динамик ўзгарувчисини ўлчашлар натижасида $M = M_n$ қийматни пайдо бўлиш эҳтимолиятини ҳисоблашни қараймиз. Ҳисоблашнинг асосий ғояси ҳолатларнинг суперпозиция қоидасига асосланади. \hat{M} операторнинг хусусий функциялари $\psi_n(x)$ бўлсин яъни

$$\hat{M}\psi_n = M_n\psi_n$$

Олтинчи теоремага асосан тўлқин функцияси Ψ ни бу функцияларнинг суперпозицияси сифатида ифодалаш мумкин.

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (2.8)$$

Комплекс-қўшма функция ψ^* ни ҳам қатор кўринишда ифодалаймиз.

$$\psi^*(x) = \sum_m c_m^* \psi_m^* \quad (2.9)$$

Бу йиғиндида m индекси n қандай қийматларни олса шуларни олади, яъни улар иккаласи ҳам бир хил индексдир. Лекин

бу функциялар бир-бирига боғлиқ бўлмаганлиги учун бир ифодада бўлган вақтда ҳар хил ҳарфлар билан ифодаланади.

Тўлқин функцияси ψ ни нормаланган деб ҳисоблаб M катталиқнинг ўртача қийматини топамиз.

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \int \psi^* \hat{M} \psi d\tau = \int \sum_m c_m^* \psi_m^* \hat{M} \sum_n c_n \psi_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n d\tau = \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* M_n \psi_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n M_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n M_n \delta_{mn} = \\ &= \sum_n c_n^* M_n c_n = \sum_n M_n |c_n|^2 \end{aligned}$$

[$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn}$, δ_{mn} ҳаднинг бўлгани учун $m \neq n$ бўлган ҳамма ҳадлар нолга айланди; c_n^* нинг пайдо бўлишига сабаб c_m^* нинг қийматлари ичида $m = n$ бўлгани яъни c_n^* нолга айланмайди]

$$\text{Шундай қилиб } \bar{M} = \sum_n |c_n|^2 M_n \quad (2.10)$$

Бу ҳолда M_n - тасодифий қийматлардир. Ҳар бир ўлчашда бу қийматларнинг қайси бирини олиниши номаълумдир.

(2.8) ва (2.9) ни кўпайтириб ва бутун фазо бўйича интеграллаб қуйидагини оламиз.

$$1 = \int \psi^* \psi dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2$$

ёки

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (2.11)$$

Лекин иккинчи томондан M_n катталиқларнинг ўртача қиймати эҳтимолликлар назариясига асосан қуйидаги формула билан топилади.

$$\bar{M} = \sum_n M_n \omega(M_n) \quad (2.12)$$

бу ерда $\omega(M_n) = M_n$ катталиқни кузатиш, пайдо бўлиш эҳтимолияти.

$$\sum_n \omega(M_n) = 1 \quad (2.13)$$

бўлганда (2.10) ва (2.12) ни (2.11) ва (2.13) лар билан солиштириш

$$\omega(M_n) = |c_n|^2 \quad (2.14)$$

эканлигини кўрсатади.

Механик катталик M нинг мумкин бўлган қийматларидан бири M_n га тенг бўлган қийматини топиш эҳтимолияти шу хусусий қийматга тегишли хусусий функцияси $\psi_n(x)$ нинг амплитудаси модулининг квадратига тенг. Бошқача қилиб айтганда, бу эҳтимолият Ψ ҳолатга $\psi_n(x)$ хусусий ҳолат кўшган улушнинг интенсивлиги $|c_n|^2$ билан аниқланади.

1.2.7. КВАНТ МЕХАНИКАСИНИНГ АСОСИЙ ПОСТУЛАТЛАРИ

Бутун квант механикаси бир нечта асосий қоидага таяниб қурилади. Бу қоидалар худди ноаниқликлар муносабати каби бирор бир қатъий назариядан келиб чиқмайди ва мантиқий исботга эга эмас, балки маълум бир математик шаклда тўпланган катта тажрибалар натижасини ва бу фанни яратувчиларининг илмий интуициясини акс эттиради.

I постулат (исботсиз қабул қилинадиган бошланғич қоида). Системанинг (электрон атом, молекула) ихтиёрий ҳолати унга кирувчи ҳамма заррачаларнинг координаталарига ва вақтга боғлиқ бўлган система ҳолатининг функцияси ёки унинг тўлқин функцияси деб аталувчи $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, t)$ функция орқали ифодаланади (баён қилинади).

$|\psi|^2 d\tau$ катталик системани $d\tau$ ҳажм элементида топиш эҳтимолиятини аниқлайди. Системанинг ҳолат функцияси қуйидаги шартларни қаноатлантириши керак:

1. ўзгарувчиларнинг бутун ўзгариш соҳасида функция бир қийматли, чекли ва узлуксиз бўлиши;

2. бутун ўзгариш соҳасида квадратик интегралланувчи (ёки нормаланувчи) бўлиши

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (2.15)$$

бу ерда ψ^* -функция ψ -функцияга кўшма комплекс бўлган функция. $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dt$ -эса ҳажмнинг элементи. Бу

шарт бутун ўзгариш соҳасида системани топиш эҳтимолияти бирга (1-сонига) тенг эканлигини акс эттиради.

II постулат. Ҳар бир динамик ўзгарувчига (координатага, импульсга, энергияга ва ҳокоза) чизиқли, ўзига қўшма (эрмит) оператор мос қилиб қўйилади. Классик механиканинг катталиклари орасидаги ҳамма функционал муносабатлар квант механикасида операторлар орасидаги муносабатга алмаштирилади.

III постулат. Ҳолат функцияси

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t) \quad (2.16)$$

тенгламани қаноатлантириши керак.

Бу тенгламани келтириб чиқариш мумкин эмас. Бу тенглама 1926 йилда Э.Шредингер томонидан постулат сифатида ёзилган бўлиб унга вақтга боғлиқ бўлган Шредингер тенгламаси дейилади.

IV постулат. Агар система ψ_1 ва ψ_2 тўлқин функциялари билан ифодаланувчи ҳолатларда бўлиши мумкин бўлса бу ҳолда у

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (2.17)$$

ҳолатда ҳам бўлиши мумкин

бу ерда c_1 ва c_2 лар ихтиёрий доимий сонлар бўлиб улар қуйидаги муносабат орқали топилади.

$$c_i = \int \psi_i^* \psi d\tau$$

Бу постулат суперпозиция принципи номи билан маълум. ψ функция (2.17) нормалаштириш шартини қаноатлантириши керак, яъни

$$\int \psi^2 d\tau = \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^2 d\tau = c_1^2 \int \psi_1^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_1\psi_2 d\tau + c_2^2 \int \psi_2^2 d\tau = 1$$

ψ_1 ва ψ_2 функцияларни ортогоналлик ва нормаланганлик хоссаларини ҳисобга олсак

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{ни оламиз} \quad (2.18)$$

Шундай қилиб, ψ функция системанинг шундай ҳолатини ифодалайдики, бунда система ё c_1^2 эҳтимолият билан ψ_1 ҳолатда ё c_2^2 эҳтимолият билан ψ_2 ҳолатда бўлиши мумкин.

V постулат. Бирор квантмеханик \hat{M} операторга тегишли M физикавий катталиқнинг ўртача қиймати \bar{M} , ψ ҳолатда қуйидаги муносабат билан аниқланади.

$$\bar{M} = \langle M \rangle = \int \psi^* \hat{M} \psi d\tau = \langle \psi | \hat{M} | \psi \rangle \quad (2.19)$$

Охирги белгилаш П.Дирак томонидан киритилган.

(2.19) га кўра ψ ҳолатдаги система тўлиқ энергиясининг ўртача қиймати

$$\bar{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.20)$$

га тенг.

$\psi_i (i = 1, 2, \dots, \infty)$ функцияларнинг тўплами \hat{H} оператори хусусий функцияларининг тўлиқ системасини ташкил қилсин, яъни

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (2.21)$$

ψ функцияни шу система функциялари бўйича қаторга ёямиз.

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i \quad (2.22)$$

бу ерда $c_i = \int \psi_i^* \psi d\tau$.

Системага кирувчи функцияларнинг ортонормаланганлик хоссасини ҳисобга олиб (2.22) ни (2.20) га қўйиб қуйидагини оламиз.

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 E_i \quad (2.23)$$

Шунга ўхшаш агар, \hat{H} операторнинг хусусий функциялар системаси ψ_i лар ихтиёрий \hat{L} операторнинг ҳам хусусий функциялари бўлса, яъни улар $\hat{L} \psi_i = L_i \psi_i (i = 1, 2, \dots, \infty)$ тенгламанинг ечимлари бўлса \bar{L} қуйидагига тенг бўлади

$$\bar{L} = \langle \psi | \hat{L} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{L} | \psi_j \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 L_i \quad (2.24)$$

Агар у, системанинг ψ_i функцияларидан бирига мос келса, у ҳолда

$$\bar{E} = E_i \quad \bar{L} = L_i \quad (2.25)$$

бўлади.

Бундан куйидаги иккита муҳим хулоса келиб чиқади:

1. квант механикасида системанинг ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияси ψ шу физикавий катталikka мос келувчи операторнинг хусусий функцияси бўлсагина айнан шу ҳолатга тўғри келувчи физикавий катталик аниқ қийматга эга бўлади.

2. агар иккита оператор (бизнинг мисолимизда \hat{L} ва \hat{H}) бир хил хусусий функциялар системасига эга бўлса улар бир вақтда аниқ қийматларга эга бўлиши мумкин, яъни уларнинг қийматларини ихтиёрий талаб қилинган аниқликда бир вақтда ўлчаш мумкин бўлади.

Агар иккита L ва M физикавий катталиклар бир вақтда аниқ қийматларга эга бўлса у ҳолда уларнинг операторлари \hat{L} ва \hat{M} коммутацияланади. Юқорида айтилганлардан кўришиб турибдики математик нуқтаи назардан L ва M физикавий катталиклар бир вақтда аниқ қийматларга эга деб таъкидлаш \hat{L} ва \hat{M} операторлар бир хил хусусий функциялар системасига эга эканлиги билан ифодаланади.

$$\hat{L}\psi_i = L\psi_i, \quad \hat{M}\psi_i = M\psi_i$$

Бу тенгламаларнинг биринчисини \hat{M} иккинчисини эса \hat{L} операторига кўпайтириб биринчисидан иккинчисини айирамиз. L_i ва M_i ларни оддий сонлар эканлигини ва шунинг учун, уларнинг ўрнини алмаштириш мумкинлигини ҳисобга олиб куйидагини оламиз.

$$(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_i = (L_iM_i - M_iL_i)\psi_i = 0$$

Худди шунга ўхшаш ихтиёрий функция учун куйидагини ёзиш мумкин

$$(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_i = 0 \quad (2.26)$$

бу ерда у $\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i$ кўринишдаги қаторга ёйилган

Охирги (2.26) тенглама \hat{L} ва \hat{M} операторлар коммутативлик хоссасига эга эканлигини кўрсатади.

$$[\hat{M}, \hat{L}] = (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M}) = 0$$

VI постулат. Спину ярим ва унга тоқ каррали бўлган сонга эга бўлган заррачалар системасининг (хусусан электронларнинг) тўлқин функцияси унга кирувчи ихтиёрий иккита заррачани координатасини алмаштиришга нисбатан антисимметрик бўлиши керак.

$$\begin{aligned} \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_k, y_k, z_k, \dots, x_n, y_n, z_n, \dots) = \\ = -\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, \dots, x_k, y_k, z_k, \dots) \end{aligned}$$

Электронларнинг ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциянинг антисимметрик хоссага эга бўлиши уларнинг бир хиллигидан (бир-биридан ажратиб бўлмасликдан) яъни, ихтиёрий тажрибада атомдаги, молекуладаги алоҳида олинган электронни бошқаларидан фарқ қилиш мумкин эмаслигидан келиб чиқади. Бу постулат В.Паули томонидан 1925 йилда киритилган.

1.2.8. ҲОЛАТЛАРНИНГ СУПЕРПОЗИЦИЯ ҚОИДАСИ (принципи)

Юқорида айтилганидек тўлқин функцияси доимий кўпайтувчигача бўлган аниқликда аниқлангандир, яъни бир-биридан доимий кўпайтувчиси (бу комплекс ёки ҳақиқий бўлиши мумкин) билан фарқ қилувчи иккита тўлқин функцияси системанинг битта ҳолатини ифодалайди. Уларнинг бундай жиҳатларидан юқорида тўлқин функциясини нормалаштиришда фойдаланилган эди.

Системанинг ҳар хил ҳолатлари ўртасида (орасида) шундай муносабатлар борки уларнинг натижасида янги ҳолатлар вужудга келади. Бундай муносабатларнинг моҳияти (маъноси) квант механикасининг энг муҳим принципларидан бири ҳолатларнинг суперпозиция принципи билан ифодаланади. Унинг маъноси қуйидагича. Агар, квант системаси ψ_1 ва ψ_2 тўлқин функциялари билан таърифланган (ёзилган) ҳолатларда бўлса, бундай ҳолда у

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (2.27)$$

тўлқин функцияси билан ифодаланган ҳолатда ҳам бўлиши мумкин. Бу ерда c_1 ва c_2 лар ихтиёрий, умумий ҳолда комплекс сонлар.

Квант механикасидаги суперпозиция принципини ифодаловчи (2.27) тенглик ўзининг шаклига кўра классик механикадаги суперпозиция принципини ифодаловчи формула билан мос бўлса ҳам унинг мазмуни тамоман бошқачадир (мазмуни билан ундан тубдан фарқ қилади). Классик физикада суперпозициялаш орқали олинадиган бирор физик катталиқ суперпозицияга кирувчи катталиқларнинг комбинациясидан иборатдир. Масалан, суперпозиция натижасида ҳосил бўлаётган майдон кучланганлиги ҳар бир нуқтада суперпозицияга кирувчи майдонларни кучланганликларини йиғиндисига тенг. Квант механикасида ҳолат тамоман бошқача, ψ_1 ҳолатда L_1 ва ψ_2 ҳолатда L_2 қийматларга эга бўлган бирор физик катталиқ қаралаётган бўлсин. " ψ_1 ҳолатда физикавий катталиқ L_1 қийматга эга" дегани қуйидагини билдиради: ҳолати ψ_1 тўлқин функцияси билан ёзиладиган системанинг бу физикавий катталигини ўлчасак (ўлчаш натижасида) доимо L_1 қийматни оламиз. Суперпозициянинг классик физикадаги маъносига кўра системанинг ψ ҳолатига тегишли физик катталиқ L_1 ва L_2 қийматларнинг комбинациясидан иборат бўлган бирор қийматга эга бўлиши керак эди. Биз бу ерда физик катталиқларнинг комбинацияси деганимизда энг умумий ҳолни ҳисобга олаяпмиз, чунки классик физикада ҳамма физикавий катталиқлар ҳам бир-бири билан чизиқли формула асосида комбинацияланиб формула ҳосил қилавермайди (мисол тариқасида электромагнит майдоннинг энергиясини олишимиз мумкин). Лекин, квант механикасида ψ ҳолатдаги системанинг физикавий катталигини ўлчаган вақтда L_1 ва L_2 қийматларнинг комбинациясидан иборат бўлган қандайдир қиймат эмас, фақат биттаси ё L_1 ё L_2 олинади. Ўлчаш натижасида бу икки қийматдан қайси бирини кузатиш эҳтимоли катталигини олдиндан айтиш мумкин ва у (яъни, эҳтимолият) c_1 ва c_2 коэффицентларнинг нисбатига боғлиқдир.

Шундай қилиб квант назариясининг суперпозиция принципини маъноси классик физикадаги суперпозиция принципининг маъносидан тубдан фарқ қилади.

Квант ва классик физикадаги суперпозиция принципларининг иккинчи фарқи қуйидагидан иборат. Агар классик физикада, масалан, иккита бир хил тебраниш бўлса уларнинг суперпозицияси натижасида суперпозицияга кирувчи тебранишлардан фарқ қилувчи, янги тебраниш пайдо бўлади. Бу янги тебранишни характерловчи физик катталиклар суперпозицияда қатнашаётган тебранишларникидан умуман олганда фарқ қилади. Квант назариясида эса иккита бир хил ҳолатларни қўшиш тўлқин функциясини доимий сонга кўпайтиришга ва бу эса ўз навбатида яна ўша олдинги ҳолатга олиб келади. Чунки, доимий кўпайтувчига фарқ қилувчи тўлқин функциялари системанинг фақат битта ҳолатини ифодалайди. Бундай суперпозициялаш натижасида физик катталиклар ўз қийматларини ўзгартирмайдилар чунки бунинг натижасида системанинг ҳолати ўзгармайди.

Суперпозиция принципи шуни кўрсатадики, мавжуд бўлган квант ҳолатлардан турли хил йўллар билан янги ҳолатларни тузиш мумкин ва ҳар бир янги ҳолатни иккита ёки ундан ҳам кўп бошқа ҳолатлар суперпозициясининг натижаси сифатида қараш мумкин, бу усулларнинг, йўларнинг сони чексиздир.

Квант ҳолатларни суперпозициялаш физикавий принцип (қоида, негиз, асос) ҳисобланади, лекин янги ҳолатни бошқа ҳолатлар суперпозициясининг натижаси сифатида ифодалаш математик амал ҳисобланади ва уни доимо физикавий шартларга боғлиқ бўлмаган ҳолда амалга ошириш мумкин. Лекин қайси кўринишда ва қанчалик фойдалилиги аниқ физикавий шартларга боғлиқдир.

Суперпозиция принципининг математик натижаси бўлган (2.27) га қуйидаги талаблар қўйилади: тўлқин функцияни қаноатлантирадиган тенглама чизиқли бўлиши керак, чунки фақат чизиқли тенгламалар учунгина ихтиёрий коэффицентлар билан олинган ечимларининг йиғиндиси ҳам ўша тенгламанинг ечими бўлади. Ҳолатларнинг суперпозицияланиш принципи тўғридан-тўғри тажрибада текширилади, бу тажрибаларнинг натижаларидан эса тенгламаларнинг чизиқлилиги ҳақида хулоса қилинади.

1.3. МУВОФИҚЛИК ҚОИДАСИ ВА КВАНТ МЕХАНИКАСИНИНГ ОПЕРАТОРЛАРИ. 1.3.1. ФИЗИКАВИЙ КАТТАЛИКЛАРНИ КВАНТ МЕХАНИКАСИДА ИФОДАЛАНИШИ

Квант механикасининг математик аппарати шундай қурилганки, физикавий катталикларнинг тажрибада кузатиладиган қийматлари фақат $\hat{L}\psi = L\psi$ оператор тенгламанинг хусусий қийматлари бўлиши мумкин, системанинг тўлқин функциялари эса шу тенгламани қаноатлантируви \hat{L} операторнинг хусусий функциялари бўлади. Бу шартларнинг бажарилиши учун \hat{L} оператори маълум бир хоссаларга эга бўлмоғи керак, яъни у чизикли ва ўзига қўшма (эрмит) бўлиши керак.

Операторнинг чизикли бўлиш шarti суперпозиция принципи билан боғланган (шундай операторлар ишлатилгандагина суперпозиция принципи бажарилади).

Операторлар ва уларнинг хусусий функциялари комплекс кўринишда бўлиши мумкин ёки бошқача қилиб айтганда, улар мавҳум бирлик $i = \sqrt{-1}$ ни ўз ичига олади. Лекин физикавий катталиклар ҳақиқийдир, шунинг учун, уларга хусусий қийматлари ҳақиқий бўлган операторлар мос қўйилиши (бўлиши) керак. Бу ҳол операторларга қўшимча шартни қўяди. Бунга асосан улар ўзига қўшма бўлиши керак.

Ҳар қандай физик катталик L чизикли қўшма оператор билан таққосланади, киёсланади. Бундай вақтда оператор \hat{L} га L катталиклнинг оператори дейилади. Масалан, \hat{P} оператори импульснинг операторидир. Бу катталик операторининг кўриниши асосан постулат тариқасида қабул қилинади, кейин бундай операторлар ёрдамида олинadиган физик характеристикалар яъни физикавий катталиклар-тажрибанинг натижалари билан солиштирилади.

Қуйида физик катталиклар ва уларга мос келувчи операторларни келтирамиз. ($L \rightarrow \hat{L}$). Импульс ва координатанинг операторлари бошланғич операторлар ҳисобланади.

Координата $x \rightarrow \hat{x} = x$

координатанинг функцияси $f(x) \rightarrow \hat{f}(x) = f(x)$

Импульснинг ташкил этувчиси $P_x \rightarrow \hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ (3.1)

Бу ерда $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ Дирак доимийси.

Импульс вектори $\vec{P} = \vec{i}P_x + \vec{j}P_y + \vec{k}P_z$

$\vec{P} \rightarrow \hat{\vec{P}} = \vec{i}\hat{P}_x + \vec{j}\hat{P}_y + \vec{k}\hat{P}_z = -i\hbar(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}) = -i\hbar \nabla = \frac{\hbar}{i} \nabla$ (3.2)

Импульс векторининг функцияси $f(\vec{P}) \rightarrow \hat{f}(P) = f(\hat{\vec{P}})$ яъни $\hat{f}(P)$ бу импульс \hat{P} оператор $\hat{\vec{P}}$ га алмаштирилган функциядир.

Кўп ҳолларда операторлар ўртасида классик механикада физикавий катталиклар ўртасида қандай муносабатлар бўлса шу муносабатлар сақланиб қолади (мувофиқлик, мослик принципи). Оператор тузишнинг шу қоидаларидан фойдаланиб, бошқа физик катталикларнинг ҳам операторларини олиш мумкин. **Нильс Бор томонидан яратилган мувофиқлик қоидасига (принципи) кўра, квант физикаси классик физика қонунларини ҳам ўз ичига олади ва маълум шарт-шароитларда квант тасаввурларидан классик тасаввурларга ўтишни кузатиш мумкин. Буни водород атомининг энергетик спектри мисолида кўриш мумкин. Квант сонлари катта бўлган шароитларда $n \gg 1$ дискрет сатҳлар бир-бирига яқинлашиб боради ва классик физика учун характерли бўлган узлуксиз спектр соҳасига силлиқ ўтиш кузатилади.**

1.3.2. КИНЕТИК ЭНЕРГИЯНИНГ ОПЕРАТОРИ \hat{T}

Кинетик энергия $T = \frac{1}{2m} P^2$ га қуйидаги оператор мос келади

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{P}^2$$

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (3.3)$$

бу ерда m -заррачанинг массаси. Декарт координат системасида

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

бу ерда

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{-Лаплас оператори.}$$

Демак

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Квант механикасининг муҳим масалаларидан бири атомни физик катталикларини ҳисоблашдир. Атомнинг электронлари марказий майдон деб аталадиган майдоннинг таъсирида бўлади ва бу майдоннинг таъсир кучи белгиланган нуқтадан (масалан, ядродан) то электронгача бўлган масофага боғлиқдир. Агар, координаталар бошини майдоннинг марказига жойлаштирсак, унда электрон билан майдон маркази орасидаги масофа $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

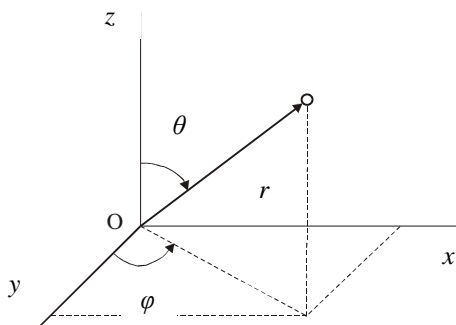
бўлади, унинг потенциали $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$; бу ерда e -электроннинг заряди, Ze -ядронинг заряди, Z -элементнинг Менделеев жадвалидаги тартиб номери. Бундай ҳолларда декарт координатлар системасидан эмас, балки сферик координатлар r, ϑ, φ , системасидан фойдаланиш қулайроқдир (3.1-расм).

Сферик координатларнинг ўзгариш оралиғи қуйидагича:

$$0 \leq r < \infty; \quad 0 \leq \vartheta \leq \pi; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Бу иккала система орасидаги боғланиш қуйидагича бўлади.

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



3.1-расм. Тўғри бурчакли ва сферик координат системалари орасидаги муносабат.

Кинетик энергия операторининг сферик координатлар системасидаги ифодаси қуйидагича бўлади.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\nabla_{\vartheta, \varphi}^2}{r^2} \right\} \quad (3.4)$$

бу ерда

$$\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.5)$$

(3.5) формула Лаплас операторининг сферик координатада ифодаланишидир. (3.4) ва (3.5) формулалар ниҳоятда муҳим формулалардир. Шунинг учун улардан фойдаланишни ўрганиш керак.

1.3.3. ИМПУЛЬС МОМЕНТИНИНГ ОПЕРАТОРИ \hat{M}

Классик механикада импульс моменти вектор кўпайтма шаклида ифодалангани

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{P} \quad \text{бу ерда} \quad \vec{P} = m\vec{v}$$

Импульс моменти координата ўқларига проекцияси

$$M_x = yP_z - zP_y; \quad M_y = zP_x - xP_z; \quad M_z = xP_y - yP_x \quad (3.6)$$

кўринишида ёзилади.

Бу формулалар билан ифодаланган катталикларга мос келувчи операторлар қуйидаги кўринишда бўлади.

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

$$M_y \rightarrow \hat{M}_y = -i\hbar(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}) \quad (3.7)$$

$$M_z \rightarrow \hat{M}_z = -i\hbar(x \frac{d}{dy} - y \frac{d}{dx})$$

Бу операторларни сферик координатлар системасидаги кўриниши куйидагича

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= +i\hbar(\sin \varphi \frac{d}{d\vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi \frac{d}{d\varphi}) \\ \hat{M}_y &= -i\hbar(\cos \varphi \frac{d}{d\vartheta} - \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \frac{d}{d\varphi}) \\ \hat{M}_z &= i\hbar \frac{d}{d\varphi} \end{aligned} \quad (3.8)$$

1.3.4. ИМПУЛЬС МОМЕНТИ КВАДРАТИНИНГ ОПЕРАТОРИ \hat{M}^2

Классик механикада импульс моментининг квадрати

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

Бунга мос келувчи оператор куйидаги кўринишга эга

$$M^2 \rightarrow \hat{M}^2 = -\hbar^2 \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (3.9)$$

Сферик координаталар системасида бу ифоданинг кўриниши куйидагича бўлади

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 \quad (3.10)$$

1.3.5. ЗАРРАЧАНИНГ ГАМИЛЬТОН ОПЕРАТОРИ (гамильтониан) \hat{H}

Классик механикада нуқтанинг муҳим динамик характеристикаларига координата x, y, z тезлик $\vec{V}(v_x, v_y, v_z)$ ва

$E = \frac{mv^2}{2} + U(x, y, z, t)$ энергия киради. Классик механикада битта нуқтанинг потенциал функцияси кўпинча координата ва вақтнинг

функцияси бўлади $U(x, y, z, t)$. Умумий қоидага кўра потенциал функциясига тўғри келувчи оператор координаталар операторларининг функциясидир, вақт бу функцияда оддий параметр ролини ўйнайди.

$$U(x, y, z, t) \rightarrow \hat{U}(x, y, z, t) = U(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{t}) = U(x, y, z, t).$$

Гамильтон функцияси H деб $P_x = mv_x$, $P_y = mv_y$, $P_z = mv_z$ тенгликлари ёрдамида тезликлар импульсларга алмаштирилган энергиянинг ифодасига айтилади.

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + U(x, y, z, t) \quad (3.11)$$

Агар Гамильтон функцияси вақтга ошкор боғлиқ бўлмаса заррачанинг тўлиқ энергиясини ифодалайди. Квант механикасида H функциясига Гамильтон оператори \hat{H} (гамильтониан) мос қўйилади.

$$H \rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2) + \hat{U}; \text{ ёки}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \quad (3.12)$$

Агар \hat{U} вақтга боғлиқ бўлмаса \hat{H} тўлиқ энергиянинг оператори бўлади.

Заррачага таъсир қилувчи кучлар унинг тезлигига боғлиқ бўлмаса Гамильтон функцияси H ва Гамильтон оператори \hat{H} (3.11) ва (3.12) формулалар билан ифодаланади. Лекин, электромагнит майдонда ҳаракат қилаётган зарядланган заррачага Лоренц кучи таъсир қилади.

$\vec{F} = e\vec{E} + \frac{e}{c}[\vec{v} \times \vec{H}]$; бу ерда \vec{E} ва \vec{H} мос равишда электр ва магнит майдонларининг кучланганлиги, \vec{v} - тезлик вектори.

Буларни ҳисобга олсак умумий ҳолда Гамильтон оператори қуйидаги кўринишга эга

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\hat{P} - \frac{e}{c} \vec{A}(x, y, z, t) \right]^2 + e\phi(x, y, z, t) + U(x, y, z, t) \quad (3.13)$$

бу ерда $\vec{A}(x, y, z, t)$ ва $\varphi(x, y, z, t)$ майдон кучланганлик векторлари алмаштирилган потенциаллар; φ скаляр ва \vec{A} вектор потенциал.

1.3.6. ЗАРРАЧАЛАР СИСТЕМАСИНING ГАМИЛЬТОН ОПЕРАТОРИ

Классик механикада заррачалар системаси учун Гамильтон функцияси заррачаларнинг кинетик энергияси, ташқи майдон билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган потенциал энергияси ва уларнинг бир-бири билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган потенциал энергияларининг йиғиндиси кўринишида ифодаланади. Ташқи майдон ҳар бир заррачага алоҳида таъсир қилади, яъни унинг бир заррачага таъсири иккинчисига боғлиқ эмас, шунинг учун, заррачалар системасининг потенциал энергияси ҳамма заррачалар потенциал энергияларининг йиғиндисига тенг.

$$\sum_a U_a(x_a, y_a, z_a, t) \quad (3.14)$$

бу ерда a -заррачанинг номери.

Кўп ҳолларда заррачаларнинг ўзаро таъсир энергиясини улар орасидаги масофага боғлиқ деб ҳисоблаш мумкин. Агар, номерлари a ва b бўлган иккита заррача орасидаги ўзаро таъсир ҳисобига ҳосил бўлган потенциал энергия $U_{ab}(r_{ab})$ функцияси билан характерланса у ҳолда, ҳамма заррачалар ўзаро таъсирининг потенциал энергиясини қуйидагича ёзиш мумкин.

$$\frac{1}{2} \sum_a \sum_b U_{ab}(r_{ab}) \quad (a \neq b) \quad (3.15)$$

бу ерда $r_{ab} = \sqrt{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2}$ a ва b заррачалари орасидаги масофа. Бу ерда йиғинди ҳамма заррачаларнинг номерлари бўйича олинади. Шундай қилиб йиғинди олинганда унда U_{ab} ва U_{ba} ҳадлари пайдо бўлади. Лекин, бу ҳадларнинг иккаласи ҳам заррачалар ўртасидаги битта ўзаро таъсирни ифодалайди. (3.15) ни бошқача кўринишда ҳам ёзиш мумкин.

$\sum_{a > b} U_{ab}(r_{ab})$ бундаги $a > b$ шарти йиғиндида бир хил ҳадларни

пайдо бўлмаслигига, такрорланмаслигига олиб келади. Шундай қилиб, Гамильтон функцияси

$$H = \sum_a \frac{1}{2m_a} (P_{ax}^2 + P_{ay}^2 + P_{az}^2) + \sum_a U_a(x_a, y_a, z_a, t) + \sum_{a > b} \sum U_{ab}(r_{ab})$$

Бу функцияга қуйидаги Гамильтон оператори мос қўйилади.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + \sum_a U_a(x_a, y_a, z_a, t) + \sum_{a > b} \sum U_{ab}(r_{ab}) \quad (3.16)$$

бу ерда $\nabla_a^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}$

Агар (3.16) вақтга боғлиқ бўлмаса у тўлиқ энергиянинг оператори бўлади.

Заррачалар системасининг ёки битта заррачанинг Гамильтон оператори спин-спин ўзаро таъсирни ва спин билан ташқи майдон ўртасидаги ўзаро таъсирни ҳисобга олувчи (буларнинг иккаласи ҳам магнит характериға эға бўлган ўзаро таъсирлардир) ҳадларни ўз ичига олмайди. Агар бу таъсирларнинг энергиялари ҳам ҳисобга олинса уларнинг бири ташқи майдон билан заррачанинг ўзаро таъсирини ифодаловчи ҳадга, иккинчиси эса заррачалар ўртасидаги ўзаро таъсирни ифодаловчи ҳадга тегишли бўлади. Лекин энергиянинг бу ўзаро таъсирлар натижасида ҳосил бўлган қисмлари жуда кичкина бўлгани учун уларни ифодаловчи ҳадлар Гамильтон операторининг ифодасидан тушириб қолдирилади.

1.4. НОАНИҚЛИКЛАР МУНОСАБАТИ

Классик механикада вақтнинг ҳар бир лаҳзасидаги моддий нуқтанинг ҳолати унинг фазодаги ўрни ва импульси билан характерланади. электронлар, протонлар, атомлар, молекулалар ва ҳакозолар каби реал майда заррачалар анча мураккаб объектларга киради. Микрозаррачанинг оний ҳолатини унинг ўрни ва импульсини аниқ қийматлари орқали характерлаш мумкин эмас. Бунинг сабаби, ҳар қандай микрозаррача ҳам корпускуляр, ҳам тўлқин хоссаларини намоён қилишидадир. Агар, фазонинг қолган ҳамма нуқталаридаги тўлқин майдони тўғрисида маълумот бўлмаса, фазонинг маълум бир нуқтасида тўлқиннинг узунлиги λ га тенг деб айтиш мумкин эмас. Тўлқин узунлиги синусоиданинг

характеристикасидир, синусоиданинг ўзи эса-чексиз даврий эгри чизикдир. Агар ундан кичкина бўлакни кесиб олиб қолганини ташлаб юборсак, бўлакча синусоидага хос бўлган асосий хоссасини, яъни даврийликни йўқотади. Демак, “фазонинг x нуқтасидаги тўлқиннинг узунлиги λ га тенг” ва “вақтни t лаҳзасидаги тўлқин жараёнининг частотаси ω га тенг” каби иборалар ҳеч қандай маънога эга эмас, λ катталиқ x нинг, ω эса t нинг функцияси эмас.

Иккинчи томондан, агар қандайдир тўлқин мажмуаси фазонинг чекли қисмини эгаллаган бўлса, уни доимо синусоида сифатида тақдим қилиш мумкин. Фақат битта синусоида бунинг учун етарли эмас. Бунинг учун тўлқин пакети, яъни частотаси ҳар хил бўлган кўп синусоидаларнинг суперпозицияси талаб қилинади. Бу синусоидалар фазонинг маълум оралиғида бир-бирини кучайтирсин, фазонинг бу ораликдан бошқа жойларида эса бир-бирини сусайтирсин. Агар тўлқин пакетининг узунлиги Δx бўлса (мулоҳазани осонлаштириш учун бир ўлчам билан чекланамиз), тўлқин пакетини тузиш учун керак бўладиган тўлқин сонлари k жуда тор оралиқ Δk ни эгаллаши мумкин эмас. Δk оралиқнинг минимал кенглиги тақрибан қуйидаги муносабатни каноатлантириши керак.

$$\Delta x \Delta k \geq 2\pi \quad (4.1)$$

Бу фақат тўлқинларга хос бўлган муносабатдир. Бундан қисқа радиосигналда доимо тўлқин узунлиги турлича бўлган интенсив монохроматик тўлқинлар асосий роль ўйнайди деган хулоса келиб чиқади. Бундай сигналлар турлича тўлқинларга тўғриланган приёмниклар орқали қабул қилинади. Агар монохроматикка яқин бўлган (кичкина $\Delta \lambda$) сигналларни қабул қилиш талаб қилинса бу ҳолда улар етарли даражада узун (катта Δx) бўлиши керак.

Оддий мулоҳаза асосида қандай қилиб (4.1) муносабатга келиш мумкинлигини кўрсатамиз. Тўлқин сони k синусоидадан синусоидага кетма-кет бир хил қийматга ортувчи (ўсувчи, кўпаювчи) бир хил амплитудага эга бўлган синусоидалар тўпламини қараймиз. x нуқтада тўлқинлар фазаси kx дан $(k + \Delta k)x$ яъни $x\Delta k$ қийматга ўзгаради. Агар, $x\Delta k = 2\pi$ бўлса бу

нуктада синусоидалар бир-бирини сўндирадилар. Бундай сўниш содир бўладиган энг яқин $x + \Delta x$ нуктани топамиз. Бу нуктада энг четки синусоидалар орасидаги фазалар фарқи

$$(k + \Delta k)(x + \Delta x) - k(x + \Delta x) = x\Delta k + \Delta x\Delta k = 2\pi + \Delta x\Delta k$$

Энг яқин сўниш $\Delta x\Delta k = 2\pi$ бўлганда содир бўлади. Шундай қилиб, тўлқин ғалаёнланишларининг ҳаммаси узунлиги бир хил Δx бўлган бўлақларга бўлинади, ҳар бир бўлақнинг боши ва охирида тўлқин майдони нолга айланади. Ҳамма синусоидалар бир хил амплитуда билан олингани учун шундай натижа олинди. Амплитудаси ҳар хил бўлган синусоидалар ишлатилганда эди, узунлиги Δx бўлган битта бўлақ чегарасида ғалаёнланишни кучайтириш мумкин бўларди. Бу, Фурьенинг математик назариясидан келиб чиқади ва бунинг зарурий шарти эса (4.1) кўринишдаги муносабатнинг бажарилишидир. Биз ҳам айнан шундай ҳолни кўзда тутамиз.

Энди ўлчами ва тўлқин сонларини тегишли чегараси (4.1) шартни каноатлантирувчи де Бройл тўлқинларидан ташкил топган тўлқин пакетини қараймиз. Тўлқин функциясини статистик эҳтимолият талқинига кўра, заррачани топиш эҳтимолияти фақат тўлқин пакети чегарасида нолдан фарқли бўлади. Бу ҳолда заррачани импульси нимага тенг бўлади? Де Бройлнинг тўлқин вектори \vec{k} бўлган ҳар бир тўлқинига, импульснинг $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ қиймати тўғри келади. Бутун пакет учун импульсни аниқ қиймати мавжуд бўлмайди. $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ дан $\vec{p} + \Delta\vec{p} = \hbar(\vec{k} + \Delta\vec{k})$ гача ораликда жойлашган импульс қийматларини тўплами мавжуд бўлади. Ўлчаган вақтда бу қийматларни қайси бири кузатилади, бу номаълумдир. Энг яхши ҳолда фақат унинг эҳтимолиятини айтиш мумкин бўлади холос. Ўлчаган вақтда $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ва $\vec{p} + \Delta\vec{p} = \hbar(\vec{k} + \Delta\vec{k})$ ораликда жойлашган қийматлардан бири у ёки бу эҳтимолият билан кузатилади. Шунинг учун \vec{k} ни \vec{p} орқали ифодалаб (4.1) ни қуйидагича ёзиш мумкин.

$$\Delta x\Delta p \geq 2\pi\hbar = h \quad (4.2)$$

Бу тенгсизликка Гейзенбергнинг ноаниқликлар муносабати ёки заррачани импульси ва координатаси учун Гейзенбергнинг ноаниқликлар қоидаси (принципи) дейилади. Бу муносабат

заррачани ҳолатини классик нуқтаи назардан яъни, координата x ва импульс p орқали ифодалаганда қўйиладиган Δx ва Δp ноаниқликларнинг принципиал чегарасини аниқлайди. Заррачани координатаси x қанча аниқ бўлса унинг импульси p шунча ноаниқ бўлади ва аксинча.

Гейзенбергнинг ноаниқлик муносабатини заррача вақтнинг ҳар бир лаҳзасида аниқ x ва p қийматларга эга бўлади, лекин биз уларни ноаниқлик муносабати ўрнатадиган чегарадан катта аниқликда билишимиз мумкин эмас деб талқин қилишимиз нотўғридир. Бундай агностик (агностицизм-объектив борлиқни, дунёни ва унинг қонунларини билиш мумкин эмас деб ўргатадиган фалсафанинг бир йўналиши) нуқтаи-назар мавжуд эди, лекин у, ўрганилаётган микрообъектларнинг табиатига мутлақо тўғри келмайди. Ноаниқлик муносабатининг ҳақиқий маъноси, табиатда заррачани ҳар иккала ўзгарувчилари, яъни x ва p лар аниқ қийматларга эга бўлган ҳолати мавжуд эмаслигини акс эттиради. Ноаниқлик муносабати 1927 йилда немис олими Вернер Гейзенберг томонидан очилган бўлиб, квант механикасининг яратилишида ва микродунё қонуниятларини талқин қилишда муҳим қадамлардан бири бўлди.

Хусусий ҳолда Δp ноаниқлик бўлмаслиги ҳам мумкин ($\Delta p = 0$). Масалан, де Бройлнинг монохроматик тўлқини учун шундай бўлади. Лекин, бу ҳолда ноаниқликлар муносабатига кўра $\Delta x = \infty$ бўлади ва заррачани қаерда турганлиги ҳақида бирор нарса айтиш мумкин эмас. Заррача бир хил эҳтимолият билан фазони ихтиёрий жойида бўлиши мумкин. Аксинча, $\Delta x = 0$ да $\Delta p = \infty$ бўлади ва бу ҳолда, тўлқин функцияси бир нуқтага йиғилади. Бундай ҳолда заррачани маълум бир аниқ нуқтада топиш мумкин (масалан, координата бошида), лекин, унинг шу нуқтадаги импульсининг қиймати тўғрисида фақат маълум эҳтимолият билан гапириш мумкин холос. Бундай ҳолда заррача импульсининг ҳамма қийматлари бир хил эҳтимолиятга эга бўлади (бир хил эҳтимолият билан кузатилади).

Классик физикага кўра уч ўлчамли декарт координат системасида заррачанинг ўрни унинг x , y , z координатлари ва

уларга қўшма бўлган p_x, p_y, p_z импульслари билан характерланади. Бундай ҳолда ноаниқликлар муносабати учта тенгсизлик кўринишида ифодаланади.

$$\Delta x \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \Delta p_z \geq h \quad (4.3)$$

$\Delta x \Delta p_y, \Delta y \Delta p_z$ типдаги кўпайтмаларга ҳеч қандай чегара қўйилмайди, x ва p_y, y ва p_z каби катталиқлар бир вақтда аниқ қийматларга эга бўлиши мумкин.

Ноаниқликлар муносабатини аниқ миқдорий ифодасини исботсиз келтирамиз. Иккинчи (4.2) формулада Δx ва Δp катталиқлар аниқ аниқланмаган. Лекин ихтиёрий тўлқин функцияси ψ координатани ўртача қиймати \bar{x} ни, унинг спектрал тақибни эса импульсни ўртача қиймати \bar{p} ни аниқлашга имкон беради. Бу катталиқлардан четланиш $\Delta x = x - \bar{x}$ ва $\Delta p = p - \bar{p}$ ҳамда бу четланишларни квадратини ўртачаси $\overline{\Delta p^2}$ ва $\overline{\Delta x^2}$ лар топилади. Ноаниқликлар муносабатининг аниқ ифодаси қуйидаги кўринишга эга.

$$\overline{\Delta x^2 \Delta p^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (4.4)$$

Амалда биз бу муносабатлардан фойдаланмаймиз чунки, принципиал масалаларда $\Delta x \Delta p$ кўпайтмани аниқ қиймати эмас, балки тартибини билиш етарлидир.

Биз (4.3) кўринишдаги ноаниқликлар муносабатини макроскопик жисмларга ҳам қўллаймиз, лекин бу ҳол учун, уларни тўғри ёки нотўғри эканлигини тасдиқловчи бирор тажриба йўқ. Бундай ҳолда ноаниқликлар муносабатини умумийлигига ва ҳар томонламалигига бўлган бизнинг ишончимиз уни оқлаш учун хизмат қилади. Шунинг учун биз масалани қуйидагича қўямиз. Агар ноаниқликлар муносабати ҳақиқатан ҳам қаралаётган ҳол учун тўғри бўлса, макроскопик жисмни ҳаракатида қандай ўзгариш бўларди. Массаси $m = 1$ г. бўлган кичкина шарик оламиз. Бу шарик масса марказининг жойини юқори аниқликда $\Delta x = 10^{-8}$ яъни, атом ўлчами аниқлигида аниқлаймиз. Бу ҳолда, шарик импульсини

аниқлашдаги ноаниқлик $\Delta p \approx \frac{h}{\Delta x} \approx 6,6310^{-19}$ гсм/с, тезликни

аниқлашдаги ноаниқлик эса $\Delta v_x = \Delta p / m \approx 6,6310^{-19}$ см/с бўлади.

Бирор ўлчов асбоби тезликни бундай аниқликда ўлчай олмайди, шунинг учун ҳам, ноаниқликлар муносабатига кўра шарикнинг классик ҳаракатда бўладиган бундай четланиш тажриба имконият даражасини ташқарисида бўлади.

Электронни атомдаги ҳаракатини қараганда иш бутунлай бошқача бўлади. Атомда электрон Бор орбитаси бўйлаб классик ҳаракат қилади деб таъкидлаш маънога эгами?

Аниқлик учун водород атоми ва уни биринчи Бор орбитасини оламиз. Бундай ҳаракат маънога эга бўлиши учун орбита радиусини ўлчашдаги хато Δr радиусни ўзига қараганда жуда кичик бўлсин ($r = \hbar^2 / me^2$). Лекин бу ҳолда радиал импульс қийматини хатоси

$$\Delta p_r \approx h / \Delta r \geq h / r = 2\pi\hbar / r = 2\pi p$$

электронни ўзини импульси $p = \hbar / r$ дан ҳам катта бўлади. Бундай ҳулоса квант сони унча катта бўлмаганда Борнинг бошқа орбиталари учун ҳам тўғридир. Бундай шароитларда электронни классик орбиталар бўйлаб ҳаракат қилади деган тасаввур маънога эга бўлмайди. Шунинг учун ҳам квант механикасида электронларни атомдаги ҳаракатини баён қилишда траектория тушунчасидан воз кечди. Бу тушунчага квант механикасида ҳеч нима мос келмайди. Юқорида айтилганлар фазони жуда кичик қисмларида ҳаракат қилаётган бошқа элементлар, заррачаларга ҳам тааллуқлидир.

Юқорида келтирилган мисоллар шуни кўрсатадики ўлчаш, квант механикасида ва классик механикада принципиал нуқтаи-назардан фарқ қилади. Албатта бу иккала ўлчашда ҳам маълум хатоликларга йўл қўйилади. Лекин классик физика ўлчаш техникасини ва усулини яхшилаш орқали хатони хоҳлаганча кичкина қилиш мумкинлигини айтади. Аксинча, квант механикасига кўра ўлчаш аниқлигини принципиал чегараси мавжуд. У чегара нарсаларни табиатидан келиб чиқади (табиатида ётибди, табиатига қўйилган) ва энг такомиллашган асбоб ҳамда ўлчаш услуби бу чегарадан ўта олмайди. Гейзенбергнинг ноаниқликлар муносабати шундай чегаралардан бирини ўрнатади.

Ўлчаш вақтида макроскопик ўлчов асбоби билан микрозаррача ўртасидаги ўзаро таъсирни хоҳлаганча кичик қилиш принципиал нуқтаи-назардан мумкин эмас. Масалан, агар заррачани координатаси ўлчанаётган бўлса, ўлчаш заррача бошланғич ҳолатини муқаррар равишда йўқотиб бўлмайдиган, назорат қилиб бўлмайдиган бузишга олиб келади. Бу эса ўз навбатида кейинги ўлчашда импульс қийматини ноаниқлигига олиб келади. Агар заррачани координатасини ва импульсини ўлчаш тартиби жойларини ўзгартирсак яна юқоридаги ҳодиса рўй беради.

Ноаниқликлар муносабатидан келиб чиқадиган баъзи бир ҳулосаларни қайд қиламиз. ($\Delta x = 0$ да $p_x = \infty$ ва $v \rightarrow \infty$ бўлади)

Энг аввал, заррача тўла тинч ҳолатда бўла олмаслигини қайд қиламиз. Классик физикада заррачанинг импульси $p = mv$ формула орқали аниқланади. Заррача тезлиги v ни топиш учун вақтни бир бирига яқин икки t_1 ва t_2 лаҳзаларида уни x_1 ва x_2 координатлари ўлчанилади. Кейин $(x_2 - x_1)/(t_2 - t_1)$ бўлинма топилади ва $t_2 \rightarrow t_1$ чегаравий ўтиш бажарилади.

Микрозаррачани оний тезлигини ўлчашда бундай усулдан фойдаланиб бўлмайди. Ҳақиқатдан ҳам, чегаравий ўтиш x_1 ва x_2 ни аниқ ўлчашни талаб қилади. Координаталарни аниқ ўлчаш эса заррача импульсини тубдан ўзгартиради. Шунинг учун заррачани бирор ҳолатида ҳам бундай усул билан оний тезлигини ўлчаб бўлмайди. Вақт оралиғи $t_2 - t_1$ ни катта олиб x_1 ва x_2 ларни камроқ аниқликда ўлчаш мумкин. Бундай ҳолда заррача тезлигига ва касрни қийматига ўлчаш натижаларини таъсири кам бўлади. Лекин, бундай йўл билан топилган тезлик заррачани ҳақиқий тезлиги эмас, балки $t_2 - t_1$ вақт оралиғидаги ўртача тезлиги бўлади. Микрозаррачани импульсини у ҳаракат қилаётган тезлатувчи электр майдонини потенциаллар фарқи орқали ёки қандайдир дифракцион қурилма ёрдамида ўлчанган де Бройл тўлқин узунлиги орқали аниқлаш мумкин.

Квант механикасида тўлиқ энергияни кинетик ва потенциал энергияларга ажратиш ўз маъносини йўқотади. Ҳақиқатан ҳам бу катталикларни бири импульсга, иккинчиси эса координатага боғлиқдир. Бу ўзгарувчилар эса бир вақтда аниқ қийматга эга бўла

олмайди. Энергия E потенциал ва кинетик энергияларга бўлинмасдан тўлиқ энергия сифатида ўлчаниши ва аниқланиши керак.

Классик физикада атомни ўлчамларини аниқлайдиган параметр (катталиқ) йўқ. Ноаниқликлар муносабати айти шу параметрни аниқлаш имкониятини беради. Мисол тариқасида, ядросини заряди Ze бўлган водородга ўхшаш атомни қараймиз. Классик физика нуқтаи-назаридан мулоҳаза юритиб энергиянинг сақланиш қонунини ёзамиз.

$$\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} = const \quad (4.5)$$

Агар бошда, электрон чексизликда, амалда тинч ҳолатда турибди деб фараз қилсак у ҳолда, $const = 0$ деб олиш керак бўлади. Бу орқали p^2 топилади, кейин эса $p^2 r^2 = 2mZe^2 r$ ни оламиз. Ноаниқликлар муносабатининг аниқ (4.4) шаклидан фойдаланамиз. Ҳар ҳолда $\Delta r < r$, $\Delta p < p$, бу ҳолда бундан $p^2 r^2 > \hbar^2 / 4$ келиб чиқади, чунки $2mZe^2 r > \hbar^2 / 4$ бундан эса

$$r > \frac{1}{Z} \frac{\hbar^2}{8me^2} = \frac{1}{Z} 0,66 * 10^{-9} \text{ см} \quad (4.6)$$

ни оламиз.

Бу формула атом ўлчами тартибини тўғри аниқлайди. Формуладаги коэффициентни сон қийматига алоҳида эътибор беришни кераги йўқ чунки, формула баҳолаш характериға эгадир. Хусусан, баҳолаш шуни кўрсатадики кулон майдонида ҳаракат қилаётган электрон ядрога "тушиб" кетиши мумкин эмас. Бунга қўшимча электронни атом ядросини ичида бўлиши ноаниқликлар муносабатиға зиддир. Агар, юқоридаги каби баҳолашни атом ядросини ўлчамини аниқлаш учун қўлласак (4.6) даги m ўрниға протонни массасини қўйиш керак. Бунинг натижасида ядрони радиуси учун (4.6) га қараганда тақрибан 2000 марта кичикроқ қиймат олинади. Лекин бундай радиус ҳам ядро учун ниҳоятда каттадир (ядрони ўлчами $\approx 10^{-13}$ см). Бу ядрони ташкил топиши учун кулон кучларидан тақрибан икки тартиб юқори бўлган кудратли ядро кучлари мавжуд бўлиши керак.

Тўлқин назариясида (4.1) кўринишдаги муносабат билан бир қаторда

$$\Delta t \Delta \omega \geq 2\pi \quad (4.7)$$

кўринишдаги тенгсизлик ҳам чиқарилади. Бу муносабатни маъноси куйидагича; вақт билан чегараланган тўлқин жараёни монохроматик бўлиши мумкин эмас. Агар тўлқин жараёни Δt вақт давом этса унга кирувчи (ташқил этувчи) тўлқинлар частотасини оралиғи (сочилиши) энг яхши ҳолда (4.7) ни қаноатлантиради. Шунинг учун, агар, ҳатто монохроматик жараённи кузатиш учун жуда кичкина Δt вақт ажратилган бўлса у ҳолда, бу жараённинг частотаси энг яхши ҳолда (4.7) муносабатга бўйсинувчи $\Delta \omega$ хато билан аниқланади.

Агар, ω частотага $E = \hbar \omega$ формула орқали энергия мос қўйилса (4.7)

$$\Delta t \Delta E \geq 2\pi \hbar \quad (4.8)$$

га ўтади

Бу формулага (4.8) энергия ва вақт учун Гейзенбергнинг ноаниқликлар муносабати дейилади.

Бу муносабат, қандайдир ҳолатнинг яшаш вақти ёки уни кузатиш учун ажратилган вақт қанча кичик бўлса, бу ҳолатнинг энергияси тўғрисида шунча кам аниқлик билан гапириш мумкинлигини кўрсатади. Аксинча, бу вақт қанча катта бўлса, ҳолатнинг энергияси шунча катта аниқлик билан топилади. Агар, ҳолат стационар бўлса у, чексиз кўп яшаши мумкин. Мана шу сабабга кўра стационар ҳолатни энергияси маълум аниқ қийматга эгадир. Жуда қисқа (масалан, 10^{-20} с) вақт ичида емириладиган ностабил элементар заррача юқоридагига тесқари мисол бўла олади. Бундай заррача энергиясини аниқ қиймати тўғрисида гапириш мумкин бўлмайди. Шунинг учун ҳам, заррачани емирилиш жараёнини қараган вақтда энергиянинг сақланиш қонунининг бажарилиши талаб қилинмайди.

1.5. СПИНИНГ ОПЕРАТОРИ.

1.5.1. ЭЛЕКТРОН СПИНИ ТЎҒРИСИДА ГИПОТЕЗА

Кўплаб ўтказилган тажрибаларнинг натижаси шуни кўрсатадики атомнинг магнит моменти биргина электроннинг орбитал магнит моментидадан иборат эмас экан. Шунинг учун, электрон хусусий импульс моментида яъни, спинга ва унга пропорционал бўлган хусусий магнит моментида эга деб ҳисоблаш зарурати пайдо бўлади. Хусусий импульс моментини яъни спинни \vec{S} деб хусусий магнит моментини \vec{M}_s деб белгилаймиз, ҳатто водород ва водородга ўхшаш системаларни ўрганишдаёқ орбитал ва спин магнит моментлари орасидаги ўзаро таъсирни ҳисобга олишга тўғри келади. Кўп электронли атомларда бу ўзаро таъсирларни роли жуда каттадир. Спин-орбитал ўзаро таъсирнинг энергияси унча катта эмас. Шунинг учун у, энергетик сатҳларни ҳолатини ўзгартирмайди. Магнит ўзаро таъсирлар ҳисобига ҳосил бўладиган бу кичкина энергиялар тегишли сатҳларни энергияларига тузатиш сифатида киритилади ва унинг катталиги магнит моментларининг ўзаро ориентациясига (йўналишига) боғлиқ бўлади. Агар, уларнинг ориентацияси бир нечта бўлса у ҳолда $l \neq 0$ бўлган ҳар бир сатҳ бир-бирига яқин жойлашган тегишли сондаги сатҳчаларга ажралади. Бу ўз навбатида спектрал чизиқларни бир қанча чизиқларга ажралишига олиб келади.

Тажрибалар шуни кўрсатадики, Лайман сериясининг чизиқлари (водородга ўхшаш системаларнинг: гелий ва ишқорий атомлар ионлари) дублет жуфтликларга ажралади. Бу эса спин магнит моменти икки хил йўналишда ориентацияланади деган хулосага олиб келади.

Атом спектрларининг нозик структурасини ўрганиш муносабати билан 1925 йилда Улунбек ва Гаудсмит электрон хусусий механик ва магнит моментида яъни, спинга эга деган гипотезага келишди. Спиннинг мавжудлиги Штерн ва Герлах томонидан қўйилган машҳур тажрибада (1922 йил) тасдиқланади. Агар бир жинсли бўлмаган магнит майдонидан $1s$ асосий ҳолатда жойлашган водород атомларининг дастасини ўтказсак у иккита дастага ажралади. Асосий ҳолатда водород атомининг орбитал моменти нолга тенг бўлгани учун атомнинг бутун магнит моменти электроннинг спин магнит моментидадан иборат бўлади. (Протон ва бошқа ядроларнинг магнит спин моменти электронниқидан кичик

бўлганлиги учун уларнинг ўзаро таъсири тажриба натижаларига таъсир қилмайди.) Шундай қилиб, тажриба натижалари спиннинг мавжудлигини ва унинг ташқи магнит майдонининг йўналишига нисбатан икки хил ориентацияга эга бўлишини кўрсатади. Штерн ва Герлах тажрибасидаги ўлчашлар спин магнит моменти проекциясининг катталигини топиш имкониятини берди. У, Бор магнетонига тенг бўлиб чиқди. Бошқа кузатишларда ўлчанган натижалар (Эйнштейн ва де Гааз тажрибаси) спин учун гироманит нисбат орбитал ҳаракатнинг гироманит нисбатига қараганда икки марта катта эканлигини кўрсатди.

Спиннинг мавжудлиги заррачанинг фазодаги қандайдир ҳаракати билан боғлиқ эмас. Шунинг учун ҳам, спиннинг мавжудлиги тўғрисида Шредингер тенгламасидан бирор маълумот олиш мумкин эмас. Қатъий қилиб айтганда, бу тенгламалар фақат спинсиз заррачалар учун яроқлидир.

Баъзида электронни масса марказидан ўтувчи ўқ атрофида айланувчи шарик-пилдироқ сифатида кўз олдида келтириш тавсия қилинади. Принципиал нуқтаи назардан бу модел нотўғридир. Ҳозирги замон нуқтаи-назарига кўра электрон, заррача-тўлқин сифатида талқин қилинади, шунинг учун унинг спин хоссаларини яққол тасаввур қилиш мумкин эмас. Спин, заррачанинг массаси ҳамда заряди каби унинг ажралмас атрибутидир (нарсаларнинг, ходисаларнинг ажралмас қисми, хусусияти).

Лекин, масса ёки заряддан фарқли спин тушунчаси соф квант физикасига тааллуқлидир ва классик механикада унинг бирор ўхшаши йўқ.

Классик механикага ўтган заҳотиёқ спин йўқолади, чунки \vec{S} вектори модулини катталиги сон жихатдан \hbar га тенг, классик физикада эса $\hbar = 0$ деб қабул қилинади. Шунинг учун, электрон спинини унинг ўз ўқи атрофида айланиши билан боғлаш соҳасида қилинган ҳатти-ҳаракатлар фойдасиздир.

Ҳозирги вақтда нафақат электрон балки кўпчилик элементар заррачалар спинга эга эканлиги қатъий исботланган ҳақиқатдир. Спиннинг катталиги ва унинг бирор ўққа нисбатан проекциялари турлича бўлиши мумкин.

1.5.2. ЭЛЕКТРОН СПИНИНИНГ МАТЕМАТИК БАЁНИ

Юқорида айтганимиздек, квант механикасида физикавий катталиклар уларга мос келувчи операторлар орқали ифодаланади. Спинни баён қилиш учун спин оператори \hat{S} ва бу операторнинг проекциялари \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z ишлатилади. Ҳатто бу операторларни кўринишини қарамасдан ҳам уларни коммутация қоидаларидан спин тўғрисида кўп нарсани билиш мумкин. Спин моменти учун, худди орбитал импульс моменти учун бўлганидай қуйидаги муносабатлар бажарилади.

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \quad (5.1)$$

Шунинг учун, спин вектори аниқ қийматга (модул бўйича ва фазодаги йўналиши бўйича) эга бўлган ҳолат йўқ. (5.1) дан \hat{S}^2 ва \hat{S}_z операторларини ўзаро ўрин алмашиши келиб чиқади. Демак, бир вақтда спин модулини ва уни бирор ўққа (масалан oz) проекциясининг қийматлари аниқ бўлган ҳолатлари бўлиши мумкин. Коммутация қоидасидан квантлаш шартлари ҳам келиб чиқади.

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad (5.2)$$

$$S_z = \hbar m_s, \quad m_s = S, S-1, \dots, -S \quad (5.3)$$

бу ерда S - спин квант сони; m_s - спин проекциясининг квант сони.

Спин квант сони S ва спин проекцияларининг сонлари ўртасида орбитал момент учун қандай муносабат бўлса худди шундай муносабат бор. m_s , $2s+1$ та қиймат қабул қилади. Штерн ва Герлах тажрибасидан маълумки спин проекцияларининг сони иккига тенг. $2s+1=2$; бундан электрон учун

$$s = \frac{1}{2} \quad (5.4)$$

эканлиги келиб чиқади ва квант сони m_s иккита қийматни қабул қилади.

$$m_s = 1/2, \quad m_s = -1/2$$

Демак, электрон учун (5.2) ва (5.4) ифодаларга кўра спин механик момент куйидаги формула билан ифодаланади.

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (5.5)$$

унинг OZ ўқига проекцияси эса

$$S_z = \frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2} \quad (5.6)$$

вектор модели доирасида қараганда бу, спин векторининг иккита проекциясига мос келади. $m_s = 1/2$, $m_s = -1/2$

$m_s = 1/2$ бўлганда шартли равишда спин OZ ўқи бўйлаб юқорига, $m_s = -1/2$ бўлганда эса спин пастга йўналган дейишади.

Электронни магнит моментини топиш учун орбитал ҳаракат ва спин учун механик ва магнит моментларини операторлари орасидаги муносабат бир хил деб ҳисоблашга тўғри келади.

$$\hat{M}_s = -2 \frac{M_B}{\hbar} \hat{S}, \quad (\hat{M}_s)_z = -2 \frac{M_B}{\hbar} \hat{S}_z \quad (5.7)$$

Бу ерда M_B Бор магнетони. Бундан электроннинг спин магнит моментини проекцияси учун куйидаги формулани оламиз.

$$(M_s)_z = \pm \frac{e\hbar}{2\mu} = \pm M_B \quad (5.8)$$

Квант электродинамикаси орқали назарий ҳисобланган ва тажрибада тасдиқланган электрон магнит моментининг қиймати куйидагича

$$(M_s)_z = \pm 1,00116 M_B \quad (5.9)$$

Спин, фақат электронга эмас балки бошқа микроразрачаларга, ядрога, элементар зарраларга ҳам хосдир. Спиннинг ўзига хослиги шундаки, спин квант сони S ҳар хил микроразрачалар учун, ҳам бутун, ҳам яримнинг бутун қийматларини қабул қилади.

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Ярим бутун спинга эга бўлган $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ зарралар бир классга бирлашади ва фермионлар деб аталади. Бутун спинга $s = 0, 1, 2, \dots$ эга бўлган зарраларга бозонлар дейилади.

1.5.3. СПИННИНГ ОПЕРАТОРЛАРИ ВА ФУНКЦИЯЛАРИ

Спиннинг OZ ўқига проекцияси иккита қиймат қабул қилганлиги учун унинг операторлари Паули матрицалари орқали ифодаланиши мумкин.

$$\sigma_o = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

(5.10)

Спиннинг операторлари бу матрицалар билан қуйидагича боғланган.

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_x \vec{i} + \sigma_y \vec{j} + \sigma_z \vec{k})$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z; \quad \hat{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \sigma_o$$

(5.11)

Спин функциялари электронни спин ҳолатини баён қилувчи математик ифодалардир. Уларнинг физикавий маъноси ва хоссалари бир томондан квант механикасининг ҳолат функциялари ҳақидаги умумий қоидалари билан аниқланади. Иккинчи томондан эса у, заррачанинг координатасига боғлиқ бўлган одатдаги функция бўлиши мумкин эмас, чунки спин заррачанинг фазодаги ҳаракати билан боғлиқ эмас. Спин операторлари матрица орқали берилади. Худди шундай, спин функциялари ҳам матрица кўринишида ифодаланади. Оператор ва функцияларни бундай кўринишда тасвирлаш кўпгина квант системаларини баён қилишда жуда қулайдир.

Спин функцияси u -матрица устундан иборатдир.

$$u = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

бу ерда c_1 ва c_2 лар комплекс сонлар. (5.10) кўринишидаги операторларнинг бундай функцияга таъсири матрицаларни кўпайтириш қоидаси бўйича амалга оширилади. Масалан,

$$\hat{S}^2 u = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

Шундай қилиб, ихтиёрий спин функцияси \hat{S}^2 операторнинг хусусий функциясидир. Бу хусусий функция \hat{S}^2 нинг ягона хусусий қиймати $\frac{3\hbar^2}{4}$ га тегишлидир.

$\hat{S}_z u = S_z u$ оператор тенгламанинг матрица кўриниши куйидагича ифодаланади.

$$\frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = S_z \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

матрицаларни кўпайтириб куйидагини оламиз.

$$\frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} c_1 \\ -c_2 \end{bmatrix} = S_z \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

Бундан кўришиб турибдики, умумий ҳолда спин функцияси \hat{S}_z операторнинг хусусий функцияси эмас. Спин функцияси

$U = \begin{bmatrix} c_1 \\ 0 \end{bmatrix}$, $S_z = \frac{\hbar}{2}$ ҳолатни ифодалайди. $u = \begin{bmatrix} 0 \\ c_1 \end{bmatrix}$ функцияси эса

$S_z = -\frac{\hbar}{2}$ ҳолатни ифодалайди.

u га қўшма бўлган u^+ функцияни киритамиз. У, қатор-матрица (матрица қатор) дан иборатдир.

$$u^+ = (c_1^* c_2^*) \quad (5.12)$$

Спин функциялари куйидагича нормаланади.

$$u^+ u = 1 \text{ ёки } (c_1^* c_2^*) \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

Спиннинг мусбат ва манфий йўналишли ҳолатларини баён қилувчи нормаланган спин функциясини $u(m_s)$ орқали белгилаймиз.

$$u\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad u\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

Спиннинг операторлари ўзига қўшма яъни эрмит операторлардир. Шунинг учун, уларнинг хусусий қиймалари ҳақиқийдир, хусусий функциялари эса ортонормаланган тўлиқ функциялар системасини ташкил этади.

u_1 ва u_2 функциялар ортогонал бўлади, агар

$$u_1^+ u_2 = 0 \quad (5.14)$$

бўлса, $u(\frac{1}{2})$, $u(-\frac{1}{2})$ функциялар (5.14) ни қаноатлантиришини осонгина текшириб кўриш мумкин. Бунинг учун ихтиёрий спин функцияси \hat{S}_z операторнинг хусусий функциялари орқали қатор кўринишда ифодаланиши мумкин.

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = c_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + c_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

ёки

$$u = c_1 u(\frac{1}{2}) + c_2 u(-\frac{1}{2})$$

Квант механикасининг умумий қондасига кўра $|c_1|^2$ ва $|c_2|^2$ лар спиннинг проекциялари $+1/2$ ва $-1/2$ бўлган заррачаларни топиш эҳтимолиятини катта кичиклигини аниқлайди. Йўналиши фақат иккита бўлгани учун нормалаштириш шарти (5.12) га кўра $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$ бўлади.

1.5.4. СПИН-ОРБИТАЛ ТАЪСИРНИНГ МОҲИЯТИ

Ядро атрофида битта электрон ҳаракат қилаётган бўлсин. Электрон ядронинг кулон майдонида ҳаракат қилаяпти ва ҳеч қандай магнит майдони йўқ, шунинг учун биринчи қарашда, ўзаро таъсирнинг қўшимча энергияси қайси сабабга кўра ҳосил бўлиши кўринмайди ҳам. Спин-орбитал таъсирни мавжудлигини икки хил йўл билан кўрсатиш мумкин. Биринчидан, ҳаракатланувчи магнит момент $\vec{\mu}$ қуйидаги электрик дипол моментига эга.

$$\vec{P}_e = \vec{V} \frac{\vec{\mu}}{c^2} \quad (5.15)$$

Бу диполь моментининг ядро кулон майдони билан ўзаро таъсир энергияси

$$E_n = -\vec{P}_e \vec{\mathcal{E}} \quad (5.16)$$

Бу ерда $\vec{\epsilon}$ - электрон жойлашган нуқтадаги ядро кулон майдонининг кучланганлиги. (5.15) ни қийматини (5.16) га қўйиб электроннинг магнит моменти билан ядро кулон майдонини ўзаро таъсир энергияси учун қуйидагини оламиз.

$$E_n = -(\vec{V}\mu)\frac{\vec{\epsilon}}{2} \quad (5.17)$$

Спин-орбитал таъсирни борлигини тасдиқловчи иккинчи йўл қуйидагидан иборат. Ядро атрофида айланувчи электрон билан боғланган координат системасига ўтамиз. Бу системада электрон координата бошида тинч турсин ядро эса унинг атрофида айлансин. Мусбат зарядланган ядро ўз ҳаракати натижасида электрон турган нуқтада индукцияси $\vec{B}_{\text{эф}}$ бўлган магнит майдонини ҳосил қилади. Бу майдон эса ўзаро таъсир энергиясини пайдо бўлишига олиб келади. Магнит моменти магнит майдони индукциясининг йўналишига нисбатан фақат икки хил ҳолатда бўлиши мумкин. Шунинг учун, ўзаро таъсир энергияси ҳам фақат икки хил қийматга эга бўлиши мумкин.

$$E_n = \vec{\mu}_s \vec{B}_{\text{эф}} = \pm e\hbar \frac{B_{\text{эф}}}{(2m)} \quad (5.18)$$

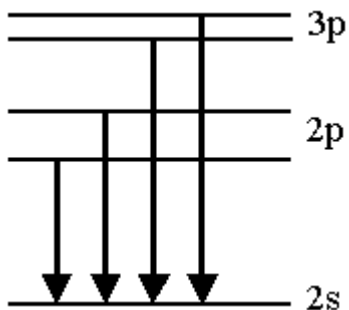
Спин-орбитал ўзаро таъсирни энергияси электронни тегишли сатҳини энергиясига қўшилиши ёки айрилиши мумкин. Бунинг натижасида ҳар бир энергетик сатҳ иккита сатҳга бўлинади. Битта энергетик сатҳнинг спин-орбитал ўзаро таъсир ҳисобига иккита сатҳга бўлинишига сатҳнинг нозик тузилиши (структураси) дейилади. Лекин, ҳамма сатҳлар ҳам нозик структурага эга бўлавермайди, S -сатҳлар синглетдир, ҳеч қачон иккига ажралмайди, бу S -ҳолатдаги электрон ҳаракатининг ўзгачалигидадир. S -ҳолатдаги электрон булутини ядро атрофида сферик-симметрик тақсимлангандир ва электрон ядро атрофида радиал ҳаракат қилади чунки, унинг орбитал моменти нолга тенгдир. Шунинг учун ҳам S -ҳолатларда спин-орбитал ўзаро таъсир бўлмайди ва тегишли энергетик сатҳлар синглетдир.

Энергетик сатҳларнинг нозик структураси ишқорий металллар чиқариш спектри чизиқларини дублет структурасини тўлиқ тушинтиришга имкон беради. Мисол учун литий спектрини қараймиз. Литий атомининг S -сатҳидан ташқари ҳамма энергетик

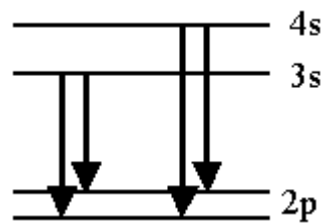
сатҳлари дублет, яъни иккига ажралгандир. Улар орасидаги ўтишларни қараймиз.

Спин-орбитал ўзаро таъсирнинг энергияси жуда кичикдир. Бу ҳол сатҳлар орасида ўтишлар бўлганда электрон спинининг йўналиши ўзгармайди деб ҳисоблашга имкон беради. Бу масалани катъий назарияга таянган ҳолда қараш, ҳақиқатдан шундай ёндошиш тўғри эканлигини кўрсатади. Демак оптик ўтишларда m_s квант сони учун танлаш қондаси $\Delta m_s = 0$ бўлади.

Спектрал чизиқларнинг ажралишидаги қонуниятларни тушинтириш. Бош серия чизиқларни таҳлил қиламиз (5.1 - расм).



5.1 - расм. Нозик тузилиш ҳисобга олинганда p сатҳлардан $2s$ сатҳга бўладиган ўтишларнинг



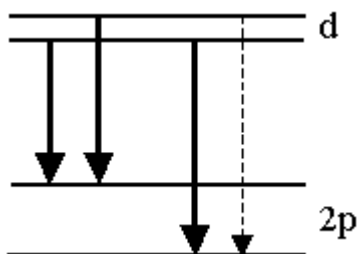
5.2 - расм. s сатҳлардан $2p$ сатҳга ўтишларнинг схемаси.

Кўриниб турибдики, бир-бирига яқин жойлашган p - сатҳчалардан битта s - сатҳга ўтишлар натижасида иккита бир-бирига яқин жойлашган спектрал чизиқлар, яъни дублет ҳосил бўлади. Турли p - сатҳларни ажралиши ҳар хилдир. Шунинг учун, бош серияни турли дублетлари орасидаги масофалар ҳам ҳар хил. Худди шу ҳол тажрибада ҳам кузатилади.

s - сатҳлардан $2p$ - сатҳга ўтишлар натижасида ҳосил бўладиган кескин серияни қараймиз (5.2 - расм). Бу ҳолда серияга кирувчи ажралган чизиқлар орасидаги масофа бир хилдир, чунки ҳамма чизиқларни иккига ажралишини сабаби $2p$ - сатҳнинг иккига ажралганлигидир. Дублетни ташкил этган чизиқлар кескиндир, чунки улар ҳақиқатдан ҳам иккитадир.

d - сатҳлардан $2p$ - сатҳга ўтишлар бўлганда диффуз сериянинг чизиқлари ҳосил бўлади (5.3 - расм). Ажралган d - сатҳлари орасидаги масофа ажралган $2p$ - орасидаги масофага қараганда

жуда кичикдир. d - сатҳлардан $2p$ - сатҳга ўтиш бўлганда учта чизик чиқади, чунки, штрих чизик билан кўрсатилган ўтиш танлаш қоидасига кўра таъқиқлангандир. Лекин, иккита ажралган d - сатҳдан ажралган $2p$ - сатҳнинг биттасига ўтиш бўлганда ҳосил бўладиган иккита чизик орасидаги масофа жуда кам бўлгани учун амалда улар кўшилиб кетади. Шунинг учун, улар битта, қирраси кескин бўлмаган чизик сифатида қабул қилинади, кўринади. Бу жуфт чизик билан якка чизик орасидаги масофа анча каттадир. Шунинг учун ҳам, бу уч чизик қирралари кемирилган икки чизик сифатида кўринади ва серия диффуз серия деб аталади. Дублет чизиклар орасидаги масофа ҳамма чизиклар учун бир хилдир, чунки бу фарқ фақат битта $2p$ - сатҳнинг ажралиши билан белгиланади. Шундай қилиб, ишқорий металллар ва водороднинг чиқариш спектри чизикларининг нозик тузилиши электроннинг хусусий магнит моментига эга эканлиги ёки шу ҳисобга спин-орбитал ўзаро таъсирнинг мавжудлиги билан тушинтирилади. Лекин бу, нозик структура ҳосил бўлишини фақат битта сабабидир. Бу ҳодисани иккинчи сабаби релятивистик эффектлардир.



5.3 - расм. d сатҳлардан $2p$ сатҳга ўтишларнинг

1.6. ШРЕДИНГЕР ТЕНГЛАМАСИ

1.6.1. ҲОЛАТНИНГ ВАҚТГА БОҒЛИҚ РАВИШДА ЎЗГАРИШИ

Учинчи постулатга биноан заррачалар системасининг ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияси Шредингер тенгламасидан топилади.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (6.1)$$

Агар вақтнинг бирор лаҳзасида масалан $t = 0$ да системанинг бошланғич ҳолатига мос келувчи $\psi(x, y, z, 0)$ функцияси берилган бўлса (6.1) формула орқали вақтнинг бошқа лаҳзасида у қандай бўлишини топаоламиз. Шредингер тенгламаси ёрдамида системанинг кейинги ҳолатлари олдинги ҳолатлари билан бир қийматли аниқланади.

Шредингер тенгламаси умумий тенглама бўлиши керак, яъни фақат хусусий масалаларни эмас, балки ҳамма масалаларни ечиш имкониятини берадиган тенглама бўлиши керак. Шунинг учун тенгламанинг ифодасига (формуласига) ҳаракатнинг хусусий кўринишларини ифодаловчи катталикларнинг қийматлари (масалан, бошланғич шартлар, куч майдонларининг аниқ ифодаси ва ҳокоза) кирмаслиги керак. Бу тенгламага баъзи умумий катталикларнинг қиймати кириши мумкин, масалан, Планк доимийси, заррачанинг импульси ва массаси ҳам кириши мумкин (уларнинг конкрет заррачага тегишлилиги айтилмаган бўлса). Заррача жойлашган ва ҳаракат қилаётган куч майдонлари ҳам умумий ҳолда кириши мумкин. Ньютон ва Максвелл тенгламалари механика ва электродинамиканинг хусусий масалаларини ечиш учунгина эмас, балки шу соҳадаги ҳамма масалаларни ечиш учун қўлланилганидай Шредингер тенгламаси ҳам квант механикасининг ҳамма масалаларини ечиш учун қўлланилади. Агар, Гамильтон операторининг қийматини (6.1) га қўйсак

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \quad (6.2)$$

Ҳақиқатан ҳам (6.2) тенглама аниқ ҳаракатга тегишли бўлган бирор хусусий катталиқни ўз ичига олмайди. Бу, куч майдонлари бўлмагандаги Шредингер тенгламасидир ва у эркин фазодаги заррачанинг ихтиёрий ҳаракати учун ўринлидир.

Энди (6.2) тенгламани заррачанинг куч майдонларидаги ҳаракати учун умумлаштирамиз. Классик механикадаги потенциал энергия ёки потенциал функция орқали характерланувчи потенциал куч майдонлари $U(\vec{r})$ билан чекланамиз. Бу ҳолда (6.2) ни қуйидагича ёзиш мумкин.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(\vec{r})\psi \quad (6.3)$$

Охирги ифода ташқи потенциал куч майдонларининг заррача ҳаракатига таъсирини ҳисобга олувчи Шредингер тенгламасидир. Шредингер тенгламасини эски принципларга асосланиб келтириб чиқариш мумкин эмас. Бу тенгламага Шредингернинг умумий тенгламаси дейилади. Шредингер тенгламасини тўғрилигини тасдиқловчи бирдан-бир далил тажрибадир. Қарийиб 75 йил давомида Шредингер тенгламаси бундай синовлардан муваффақиятли ўтган.

1.6.2. ВАҚТ БЎЙИЧА ЎЗГАРМАЙДИГАН МАЙДОНДАГИ ЗАРРАЧАНИНГ ТЎЛҚИН ФУНКЦИЯСИ. СТАЦИОНАР ҲОЛАТЛАР УЧУН ШРЕДИНГЕР ТЕНГЛАМАСИ.

Заррачалар системасига таъсир қилувчи ташқи майдоннинг катталиги вақт ўтиши билан ўзгармасин. Потенциал энергия $U(x, y, z, t) = U(x)$ вақтга боғлиқ бўлмагани учун Гамильтон оператори $\hat{H} = \hat{T} + U(x)$ ҳам вақтга боғлиқ эмас (бу ерда x орқали системага кирган ҳамма заррачалар координаталарининг мажмуаси кўзда тутилади). У ҳолда

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H}\Phi \quad (6.4)$$

Агар U , t вақтга боғлиқ бўлмаса Шредингер тенгламасини қаноатлантирувчи тўлқин функциясини қуйидаги кўринишда танлаш мумкин.

$$\Phi(x, t) = \psi(x)f(t) \quad (6.5)$$

$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \psi \frac{\partial f}{\partial t}$ ва $\hat{H}\Phi = f\hat{H}\psi$ эканлигини ҳисобга олиб (6.5) ни (6.4) га қўямиз (\hat{H} вақтга боғлиқ бўлмаганлиги учун $f(t)$ га таъсир этмайди).

$i\hbar \psi \frac{\partial f}{\partial t} = f\hat{H}\psi$ бу тенгламани иккала томонини ψf га бўламиз.

$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} = \frac{\hat{H}\psi}{\psi} \quad (6.6)$$

(6.6) ни чап томони фақат t га, ўнг томони эса фақат x га боғлиқ бўлгани учун бу тенглик вақт ва координатанинг ҳар қандай қийматида бажарилиши керак. Тенгликнинг ҳар бир қисми доимий катталиқ бўлганлиги учун уни E орқали белгилаймиз ва (6.6) ни ўрнига иккита тенглама ёзамиз.

$$i\hbar \frac{\partial \mathcal{F}(t)}{\partial t} = E\mathcal{F}(t) \quad (6.7)$$

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (6.8)$$

(6.7) тенгламани $f(t) = \text{const} \cdot \exp[-(i/\hbar)Et]$ кўринишидаги функция қаноатлантиради.

(6.8) тенглама стационар ҳолатлар учун Шредингер тенгламаси дейилади.

Вақт t га боғлиқ бўлмаган Гамильтон операторига тўлиқ энергиянинг оператори дейилади ва (6.8) тенглама у учун оператор тенглама бўлади. Шунинг учун, (6.8) тенгламани ечиш орқали берилган ташқи майдонларда система эга бўладиган E энергиянинг қийматлари топилади.

Магнит майдони бўлмагандаги заррачанинг стационар ҳолатини Декарт координат системасида ифодаловчи Шредингер тенгламаси қуйидагича ёзилади.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + U(x, y, z) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (6.9)$$

$$\text{ёки} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi$$

Бу иккинчи тартибли хусусий ҳосилаларга эга бўлган чизиқли дифференциал тенгламадир. Бундай тенглама хусусий қийматларининг спектри дискрет ва узлуксиз бўлиши мумкин.

Масалан, E нинг хусусий қийматлари $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ дискрет ва уларга мос келувчи хусусий функциялар $\psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x), \dots, \psi_n(x)$ бўлсин. Бу хусусий қийматларнинг бири E_n учун (6.8) тенгламанинг қуйидаги ечимини оламиз.

$$\Phi_n(x, t) = \psi_n(x) \exp[-(i/\hbar)E_n t] \quad (6.10)$$

Заррачалар системасининг (6.10) кўринишидаги тўлқин функцияси билан ифодаланувчи ҳолатларига стационар ҳолатлар дейилади. Маълум ўзгармас энергияга эга бўлган заррачанинг ҳолатига стационар ҳолат дейилади.

Шундай қилиб, Шредингер тенгламасининг \hat{H} вақтга боғлиқ бўлмагандаги умумий ечими дискрет спектр учун қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\Phi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) \exp \left[- (i/\hbar) E_n t \right]$$

Бу ерда c_n бошланғич шартлар орқали топиладиган доимий сонлардир. Улар $t = 0$ бўлгандаги $\Phi(x, t)$ нинг кўриниши орқали топилади.

Шундай қилиб, $\Phi_n(x, t) = \psi_n(x) \exp \left[- (i/\hbar) E_n t \right]$ функция билан ифодаланувчи стационар ҳолатларга қуйидаги хусусиятлар характерлидир:

1. Бу ҳолат $\hat{H}\psi = E\psi$ оператор тенгламанинг хусусий қиймати аниқ E_n энергияга эга бўлган ҳолатдир.

2. Оператори вақтга боғлиқ бўлмаган ихтиёрий физик катталиқнинг ўртача катталиги доимийдир.

3. Оператори вақтга боғлиқ бўлмаган ихтиёрий физик катталиқнинг бирор қийматини топиш эҳтимолияти доимийдир.

4. Операторлари Гамильтон оператори \hat{H} билан ўрин алмашадиган ҳамма катталиқлар аниқ қийматларга эга бўлади (ўлчаганда сочилган қийматларни бермайди).

5. Эҳтимолликнинг зичлиги вақтга боғлиқ эмас.

1.6.3. ЗАРРАЧА УЧУН ЭҲТИМОЛЛИК ТОКИНИНГ ВЕКТОРИ. УЗЛУКСИЗЛИК ТЕОРЕМАСИ.

Массаси m заряди e бўлган заррачанинг ҳолати $f(x, y, z, t)$ функцияси билан ифодаланган бўлсин. Бу ерда $\psi(x, y, z, s, t) = f(x, y, z, t) S(s)$ бўлиб спин функцияси тушириб қолдирилган. $|f(x, y, z, t)|^2$ координатаси x, y, z бўлган

заррачани бирор t вақтда шу жойда учратишнинг зичлик эҳтимолияти бўлганлиги учун

$m|f(x, y, z, t)|^2$ ва $e|f(x, y, z, t)|^2$ ларни мос равишда массалар зичлигининг ўртача катталиги ва заряд зичлигининг ўртача катталиги сифатида талқин қилиш мумкин.

Энди эҳтимолликнинг зичлиги вақт ўтиши билан қандай ўзгаришини кузатамиз, яъни $|f(x, y, z, t)|^2$ функциянинг вақт бўйича ҳосиласи қандай бўлади. Бунинг учун битта заррача учун ёзилган Шредингер тенгламасидан фойдаланамиз.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(x, y, z, t)\psi$$

Спин функциясини тушириб қолдириб бу тенгламани қуйидагича ёзамиз.

$$i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f + Uf \quad (6.11)$$

Бу тенгламага комплекс-қўшма бўлган тенгламани ёзамиз.

$$-i\hbar \frac{\partial f^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f^* + Uf^* \quad (6.12)$$

Табиийки потенциал энергиянинг функцияси U -ҳақиқийдир, яъни $U^* = U$

(6.11) ни f^* га (6.12) ни f га кўпайтирамиз ва биринчи натижадан иккинчисини айириб қуйидагини оламиз.

$$U(f^* f - f f^*) = U(|f|^2 - |f|^2) = 0$$

$$i\hbar (f^* \frac{\partial f}{\partial t} + f \frac{\partial f^*}{\partial t}) = -\frac{\hbar^2}{2m} (f^* \nabla^2 f - f \nabla^2 f^*)$$

Бу тенгламани бошқача кўринишда ҳам ёзиш мумкин

$$\frac{\partial}{\partial t} (f^* f) = \frac{i\hbar}{2m} \nabla (f^* \nabla f - f \nabla f^*) \quad (6.13)$$

Иккала томони $i\hbar$ га бўлинди ва битта ∇ қавсдан ташқарига чиқарилди, ўнг томоннинг сурат махражи i га кўпайтирилди ва махражида ҳосил бўлган $i^2 = -1$ ишорани ўзгартирди.

$$\nabla \vec{a} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) (a_x \vec{i} + a_y \vec{j} + a_z \vec{k}) = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$$

$\nabla \bar{a}$ учун ёзилган ифодани ҳисобга олиб (6.13) ни қуйидагича ёзиш мумкин.

$$\frac{\partial}{\partial t} |f|^2 = \operatorname{div} \left\{ \frac{i\hbar}{2m} (f^* \nabla f - f \nabla f^*) \right\}$$

Эҳтимолликнинг зичлиги $|f|^2$ ни ω орқали ва катта қавс ичидаги ифодани эҳтимоллик токининг зичлиги деб атаб (плотность тока вероятности) уни \vec{j} билан белгилаймиз, яъни

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} (f^* \nabla f - f \nabla f^*) \quad (6.14)$$

Энди юқоридаги ифодани қуйидагича ёзиш мумкин.

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (6.15)$$

(6.15) тенгликка узлуксизлик тенгламаси дейилади. (6.15) тенгламани маъносини яхшироқ тушуниш учун тенгликни заррачанинг заряди e га кўпайтирамиз ва уни ҳажм бўйича интеграллаймиз.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_v e \omega dV = - \int_v e \operatorname{div} \vec{j} dV$$

Тенгламанинг ўнг томонидаги интегрални Гаус теоремаси бўйича қуйидаги айният асосида юза бўйича интегралга айлантирамиз.

$$\int_v \operatorname{div} \vec{a} dV \equiv \int_s a_n dS$$

$$\text{Биздаги ҳолат учун } \int_v \operatorname{div} \vec{j} dV = \int_s j_n dS$$

$$\text{Шунинг учун } \frac{\partial}{\partial t} \int_v e \omega dV = - \int_s e j_n dS \quad (6.16)$$

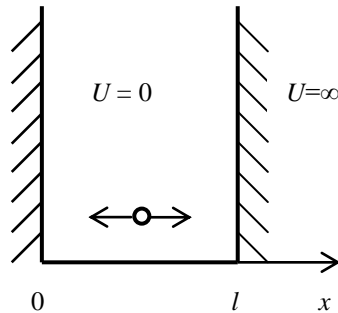
(6.16) тенгламанинг чап томони V ҳажмдаги ўртача заряд катталигини вақт бирлиги ичидаги ўзгаришини характерлайди. V ҳажмдаги заряднинг катталиги фақат шу ҳажмни чегаралаб турган (ўраб турган) юзадан ўтганлиги учун (6.16) нинг ўнг томони вақт бирлиги ичида шу юзадан ўтаётган заряд дастасининг миқдорини характерлайди.

(6.14) векторга эҳтимоллик токининг вектори дейилади.

(6.16) тенглик заряд сақланиш қонунининг ифодасидир.

1.6.4. ПОТЕНЦИАЛ “ЯШИК”ДАГИ МИКРОЗАРРАЧАНИНГ ҲАРАКАТИ

Квант механикасининг асосий қоидаларини қўллаб ечиладиган энг оддий масалалардан бири деворлари чексиз баланд бўлган яшик ичида жойлашган микрозаррачанинг илгариланма ҳаракатини қараймиз. Ўранинг ичида $U = 0$, унинг ташқарисида $U = \infty$ бўлсин (6.1 – расм).



6.1 – расм Потенциал «яшик»даги микрозаррача (электрон).

Заррачани фазонинг чекли қисмида ушлаб турувчи потенциал майдонни биринчи қарашда чексиз чуқурликка эга бўлган потенциал яшик сифатида қараш мумкин.

Физикавий нуқтаи назардан бу шартлар заррачани $0x$ ўқининг 0 ва l нуқталари орасидаги қисмидан ташқарига чиқиб кетаолмаслигини билдиради. Бу ораликни чегараларида уни орқага қайтарувчи чексиз катта кучлар таъсир қилади. Бу ораликдан чиқиб кетиш учун заррача чексиз катта энергияга эга бўлиши керак, лекин унинг кинетик энергияси чекли қийматларга эгадир. Умумий ҳолда, тўғри бурчакли "яшик" ўзаро боғланган заррачалар системасини ифодалайди. Маълум ҳажмга эга бўлган идиш ичидаги газ молекуласи, атомдаги электрон, ядродаги нуклонлар бундай системага мисол бўла олади, бу заррачалар фазонинг маълум бир чекланган қисмидагина ҳаракат қилади.

Бундай система учун Шредингер тенгламаси қуйидагича ёзилади.

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \quad (6.17)$$

Уч ўлчамли яшиқ ўрнига бир ўлчамли яшиқни қараймиз, чунки масалани ечиш қоидаси иккаласи учун ҳам бир хилдир. Бундай ҳолда Лаплас операторидан фақат x бўйича хусусий ҳосила қолади холос ва (6.17)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (6.18)$$

кўринишни олади. Бизнинг вазифамиз шундай $\psi(x)$ функцияни топишдан иборатки, у функциянинг иккинчи тартибли ҳосиласи шу функцияни ўзини бирор доимий сон билан кўпайтмасига тенг бўлсин.

(6.18) тенгламани $\psi_1 = \cos \omega x$ ва $\psi_2 = \sin \omega x$ функциялар қаноатлантиради. Бунга функцияларни (6.18) га қўйиб уни ечиш орқали ишонч ҳосил қилиш мумкин. Агар ψ_1 ва ψ_2 лар (6.18) тенгламанинг ечимлари бўлса буларнинг ихтиёрий чизиқли комбинацияси асосида тузилган функциялар ҳам шу тенгламанинг ечимлари бўлади (суперпозиция қоидасига кўра). Шунинг учун ҳам бу тенгламанинг умумий ечимини қуйидаги кўринишда ахтариш керак.

$$\psi = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (6.19)$$

Бу функцияни икки марта дифференциаллаб қуйидагини ҳосил қиламиз

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\omega^2 (A \cos \omega x + B \sin \omega x) = -\omega^2 \psi$$

$$\text{Демак } \frac{\hbar^2}{2m} \omega^2 \psi = E\psi \text{ ёки } \frac{\hbar^2 \omega^2}{2m} = E \quad (6.20)$$

(ψ функциялар қисқаради)

Заррачанинг яшиқдан ташқарига чиқаолмаслиги унинг ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциясига қўшимча шартларни қўяди, $x = 0$ ва $x = l$ бўлганда

$$\psi(0) = 0 \quad (6.21.a)$$

$$\psi(l) = 0 \quad (6.21.b)$$

бу ерда l - яшиқнинг узунлиги, координаталар боши эса яшиқ деворларининг бири билан мос тушади. (6.19) формулани $x = 0$ бўлгандаги кўринишини $\sin 0 = 0$, $\cos 0 = 1$ ни ва (6.21) шартнинг (a) сини ҳисобга олиб қуйидагича ёзамиз. $0 = A * 1 + B * 0$

Бунинг ўнг томони нолга тенг бўлиши учун $A = 0$ бўлиши керак. Бундай ҳолда (6.19)

$$\psi = B \sin \omega x \quad (6.22)$$

кўринишни олади. $B = 0$ да у айнан нолга айланади. Шунинг учун ҳам $B \neq 0$. Энди, агар бу функцияга (6.21) нинг (б) шартини қўлласак, $B \sin(\omega l) = 0$ бўлади ёки $B \neq 0$ бўлгани учун

$$\sin \omega l = 0 \quad (6.23)$$

бўлиши керак. Бу тенглик шу ҳолда бажариладики, қачонки ωl катталиқ $\pi(180^\circ)$ га каррали, яъни

$$\omega l = n\pi \quad (6.24)$$

бўлса. Бу ерда $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ бутун сонлар қатори бўлиб унга квант сони дейилади.

(6.24) формуладан $\omega = n\pi/l$ ни (6.20) ва (6.22) га қўйиб энергиянинг ва тўлқин функциясининг ифодаларини оламиз:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (6.25)$$

$$\psi_n = B \sin \frac{n\pi}{l} x \quad (6.26)$$

(бу ерда $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ эканлиги ҳисобга олинган)

E_n катталиқлар тўлиқ энергиянинг оператори \hat{H} нинг хусусий қийматлари, ψ_n лар эса хусусий функциялари дейилади.

Шредингер тенгламасини ечиш натижасида олинган (6.25) ва (6.26) ифодаларни муфассал қараш муҳим хулосаларга олиб келади. Масалан (6.25) дан энергетик сатҳларнинг дискретлиги ҳақидаги хулоса чиқади.

$$E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}; \quad E_2 = \frac{4h^2}{8ml^2}; \quad E_3 = \frac{9h^2}{8ml^2}; \quad \dots$$

Бу дискрет сатҳларни аниқловчи квант сони n Шредингер тенгламасини ечишда қўйиладиган чегаравий шартлардан келиб чиқади (заррача "яшиқ" нинг ташқарисига чиқа олмайди). Шунинг учун, Бор назариясидагидек махсус постулатларни киритишга ҳеч қандай эҳтиёж йўқ; Энергияси E_1 бўлган сатҳ жуда "чуқур"

жойлашган, бошқа ҳамма сатҳларнинг энергияси бунга қараганда юқоридир.

Энергияси энг кичик бўлган ($n = 1$ бўлган) сатҳ асосий ҳолат дейилади. Асосий ҳолатнинг энергиясига қараб "яшик" узунлигининг ундаги заррача энергиясига таъсирини баҳолаш мумкин. "Ўра" нинг ўлчамлари камайган сари заррачанинг энергияси ортиб боради, заррачанинг ҳаракатини фазонинг маълум бир жойида чеклаш (локализациялаш) маълум миқдорда энергия сарфлашни талаб қилади.

Электронни атомда, нуклонни ядрода чегаралаш учун керак бўладиган энергияларнинг миқдорини баҳолаймиз. Биринчи ҳолда $l \cong 10^{-8}$ см, $m \cong 10^{-27}$ г ва $E \cong 10$ эВ, иккинчи ҳолда эса $l \cong 10^{-14}$ см, $m \cong 10^{-24}$ г ва $E \cong 10$ МэВ. Бу ҳисобланган натижалар электронни атомда, нуклонни ядрода ушлаб туриш учун керак бўладиган энергияларнинг тажрибада топилган қийматлари билан мос тушади. "Яшик" ўлчамларининг катталашини билан уни ушлаб туриш учун керак бўладиган энергия камаяди (яъни $l \rightarrow \infty$ бўлганда $E \rightarrow 0$ бўлади). Шунинг учун ҳам, энергиянинг юқорида келтирилган қийматларини заррачани бир "яшик"дан (яъни атомдан, ядродан) чексиз катта "яшик"га ўтказиш учун керак бўлган энергияларнинг чегараси деб қараш мумкин. Катта "яшик"га ўтказдик дегани заррачаларни "эркинликка" яъни, атомдан ва ядродан диссоциациялаб ташқарига чиқардик деганидир.

Микрозаррачанинг "яшик"даги ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциялари ψ_n иккала томони маҳкамланган торнинг тебраниши ҳақидаги масаланинг ечимларига ўхшашдир. Иккаласи ҳам турғун тўлқинларни ифодалайди. Асосий ҳолатга (торнинг асосий тонига) $n = 1$ ҳолат тўғри келади.

$$\psi_1 = B \sin \frac{\pi x}{l} \quad (6.27, a)$$

Биринчи қўзғалган ҳолатга (торнинг биринчи обертонига) $n = 2$ ҳол тўғри келади

$$\psi_2 = B \sin 2 \frac{\pi x}{l} \quad (6.27, b)$$

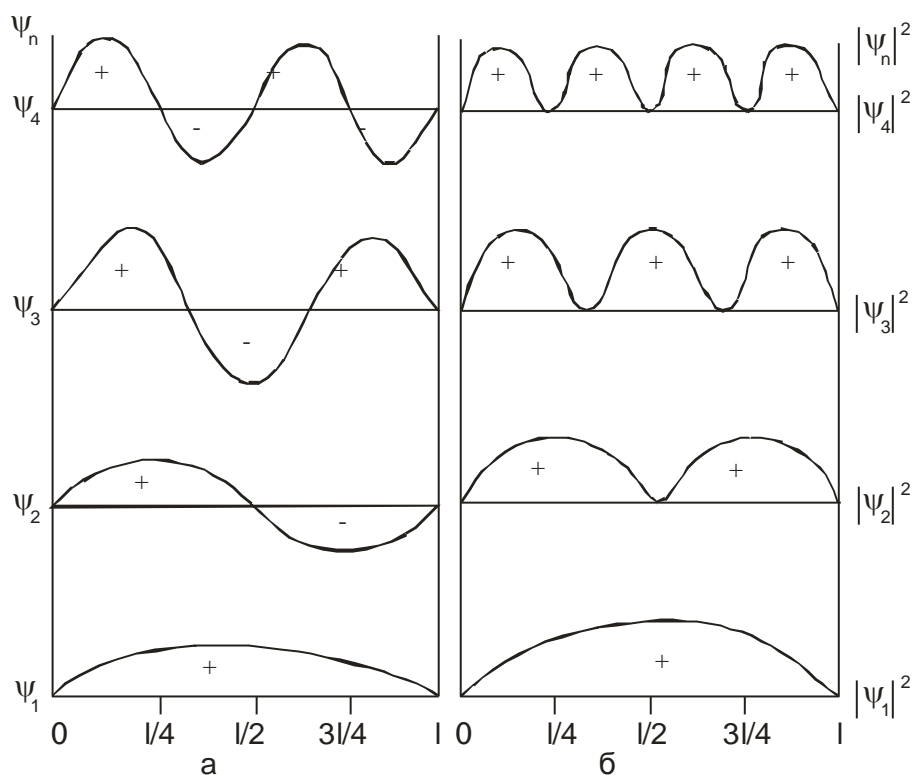
$n = 3$ га

$$\psi_3 = B \sin 3 \frac{\pi x}{l} \quad (6.27, \text{в})$$

Тўлқин функциялари ψ_n ва $|\psi_n|^2$ нинг биринчи тўрттасини график шаклда ифодалаймиз (6.2 – расм). Расмда келтирилган графиклардан кўриниб турибдики, асосий ҳолат учун ($n=1$) "яшик"нинг қоқ ўртасида заррачани топиш эҳтимолияти энг катта, $n=2$ да эса уни ҳар иккала девордан $l/4$ масофа узоқликда топиш эҳтимолияти энг каттадир ва ҳоказо. Фақат l етарлича катта бўлган масофаларда заррачанинг "яшик"даги ҳатти-ҳаракати заррачани классик физика нуқтаи-назаридан қарагандаги ҳаракатига ўхшаш бўлади. Бошқача қилиб айтганда, "яшик"нинг ихтиёрий нуқтасида (унинг узунлиги бўйича) заррачани топишнинг эҳтимолияти тақрибан бир хил бўлади.

Худди шунингдек, бу графиклардан кўриниб турибдики, заррачанинг асосий ҳолатини ифодаловчи функция (ψ_1) тугун нуқталарга (бу нуқталарда функция ўз ишорасини тескарига ўзгартиради) эга эмас. Қолган функциялар (ψ_2 , ψ_3 ва бошқалар) $n-1$ та тугунга эга. Шундай қилиб, квант сон n , ψ_n тўлқин функциясидаги тугун нуқталарнинг сонини ва $|\psi_n|^2$ даги максимумлар сонини аниқлайди. Максимумлар сони n га тенг.

Заррачанинг тегишли квант сатҳидаги энергиясини билган ҳолда унинг импульсини топиш мумкин.



6.2-расм. “Ящик”даги микрозаррача (электрон). а) тўлқин функциялари; б) эҳтимолият зичликлари.

$$|P_n| = \sqrt{2mE_n} = \frac{nh}{2l} \quad (6.28)$$

Асосий ҳолда заррача энг кичкина импульсга эга бўлади.

$$|P_1| = \frac{h}{2l} \quad (6.29)$$

“Ящик”нинг узунлиги бўйлаб бир қанча бутун сондаги ярим тўлқин узунлигини ($\lambda/2$) жойлаштириш мумкин бўлгани учун

$$n \frac{\lambda}{2} = l \quad (6.30)$$

(6.28) ва (6.30) лар орқали Шредингер тенгламасидан ўз-ўзидан де Бройлнинг формуласи келиб чиқишини осон кўрсатиш мумкин.

$$P_n = \frac{nh}{2l} = \frac{2nh}{2n\lambda} = \frac{h}{\lambda}; \text{ бундан} \quad (6.31)$$

$$\lambda = \frac{h}{P}$$

Бу эса Шредингернинг тўлқин тенгламаси фундаментал характерга эга эканлигини тасдиқлайди.

Яна бир нарсага диққатни жалб қиламиз, берилган квант сони n да заррачанинг энергияси унинг массасига ва "яшик"нинг кенглигига тескари пропорционалдир. Заррача қанча оғир бўлса ва "яшик" қанчалик кенг бўлса энергияси E_n бўлган сатҳлар бирига жуда яқин жойлашади. Масалан, $m=1$ г ва $l \approx 1$ см бўлганда энергетик сатҳлар бирига шунчалик яқин жойлашадики, улар амалда қўшилиб узлуксиз бўлиб кетади. Шунинг учун ҳам, энергетик сатҳларни квантлаш $ml^2 \approx h^2$ ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Жс) ҳолда маънога эга бўлади. Агар $ml^2 \gg h^2$ шarti бажарилса квант механикаси нуқтаи назаридан ёндошиш классик механиканинг натижалари билан мос тушади, яъни бундай ҳолларда энергия квантланмайди.

Биз ишлатган тўлқин функциялари учун мунтазамлик шартларини бажарилишини текшириб кўрамиз. Унга кўра тўлқин функцияси нормаланган, бир қийматли, чекли ва ортогонал бўлиши керак.

Агар, тўлқин функциялари нормаланган функциялар бўлса куйидаги интеграл бирга тенг бўлади. Бу шартга асосан $\int_v \psi_n^* \psi_n dv = 1$ бўлиши керак. Бунинг учун, куйидаги интегрални бирга (1 сонига) тенглаштириб нормалаштириш коэффициенти A нинг аниқ қийматини топамиз. Масалада "яшик" бир ўлчамли бўлгани учун интеграл x бўйича олинади ($0 \leq x \leq l$).

$$\int_0^l A \sin \frac{n\pi}{l} x A \sin \frac{n\pi}{l} x dx = A^2 \int_0^l \frac{(1 - \cos 2 \frac{n\pi}{l} x)}{2} dx =$$

$$A^2 \left[\frac{1}{2} x \Big|_0^l - \frac{l}{4n\pi} \sin \frac{2n\pi}{l} x \Big|_0^l \right] = A^2 \left[\frac{1}{2} l - \frac{l}{4n\pi} (\sin 2n\pi - \sin 0) \right] = A^2 \frac{1}{2} l = 1;$$

Бундан $A^2 = \frac{2}{l}$; ва $A = \sqrt{\frac{2}{l}}$; ни оламиз.

Бу ерда $\sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$ формуладан фойдаланилди.

Энди бу шартнинг бажарилишини масалан ψ_1 функция мисолида караймиз

$$\begin{aligned} \int_0^l \psi_1 \psi_1 dx &= \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} dx = \frac{2}{2l} \int_0^l [\cos(\frac{\pi x}{l} - \frac{\pi x}{l}) - \cos(\frac{\pi x}{l} + \frac{\pi x}{l})] dx = \\ &= \frac{1}{l} \int_0^l (\cos 0 - \cos 2 \frac{\pi x}{l}) dx = \frac{1}{l} \int_0^l (1 - \cos 2 \frac{\pi x}{l}) dx = \frac{1}{l} \left[x \Big|_0^l - \frac{l}{2\pi} \sin 2 \frac{\pi x}{l} \Big|_0^l \right] = \\ &= \frac{1}{l} \left[l - \frac{l}{2\pi} (\sin 2 \frac{\pi l}{l} - \sin 2 \frac{\pi 0}{l}) \right] = \frac{1}{l} l - \frac{l}{2\pi} \sin 2\pi + \frac{l}{2\pi} \sin 0 = 1 \end{aligned}$$

Демак $\int_{x_1}^{x_2} \psi_1 \psi_1 dx = 1$ ва бундан $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x$ функциянинг нормаланган функция эканлиги келиб чиқади

Бу ерда $\sin \alpha \sin \beta = \frac{\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)}{2}$ формуладан фойдаланилди.

Ортогоналлик шартига кўра

$$\int_v \psi_n \psi_m dv = 0$$

бўлиши керак. Бу шартнинг бажарилишини ψ_1 ва ψ_2 функциялар мисолида караймиз.

$$\int_0^l \psi_1 \psi_2 dx = B^2 \int_0^l \sin \frac{\pi x}{l} \sin 2 \frac{\pi x}{l} dx =$$

Интегрални ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз.

$$\begin{aligned} \sin \alpha \sin \beta &= \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)] = \\ &= \frac{1}{2} B^2 \int_0^l [\cos(\frac{\pi x}{l} - 2 \frac{\pi x}{l}) - \cos(\frac{\pi x}{l} + 2 \frac{\pi x}{l})] dx = \\ &= \frac{1}{2} B^2 \int_0^l [\cos(-\frac{\pi x}{l}) - \cos(\frac{3\pi x}{l})] dx = \frac{1}{2} B^2 \int_0^l [\cos(\frac{\pi x}{l}) - \cos(\frac{3\pi x}{l})] dx = \\ &= \frac{B^2}{2} \left(\frac{l}{\pi} \sin \frac{\pi x}{l} \Big|_0^l - \frac{l}{3\pi} \sin \frac{3\pi x}{l} \Big|_0^l \right) = \\ &= \frac{B^2}{2} \left(\frac{l}{\pi} \sin \frac{\pi l}{l} - \frac{l}{\pi} \sin \frac{\pi 0}{l} - \frac{l}{3\pi} \sin \frac{3\pi l}{l} + \frac{l}{3\pi} \sin \frac{3\pi 0}{l} \right) = 0 \end{aligned}$$

$B = const$ бўлгани учун функциянинг ўзини қийматини

ҳисоблаймиз холос

$$|\psi_2|^2 = \left| B \sin \frac{2\pi \cdot 0}{l} \right|^2 = |B^2 \sin^2 0| = 0 \text{ (агар } x = 0 \text{ бўлса)}$$

$$|\psi_2|^2 = \left| B \sin \frac{2\pi l}{2l} \right|^2 = |B^2 \sin^2 \pi| = 0 \text{ (агар } x = l/2 \text{ бўлса)}$$

$$|\psi_2|^2 = \left| B \sin \frac{2\pi l}{4l} \right|^2 = |B^2 \sin^2 \frac{\pi}{2}| = 1 \text{ (агар } x = l/4 \text{ бўлса)}$$

$$|\psi_2|^2 = \left| B \sin 3 \frac{2\pi l}{4l} \right|^2 = |B^2 \sin^2 \frac{3\pi}{2}| = 1 \text{ (агар } x = 3l/4 \text{ бўлса)}$$

1.7. ВОДОРОД АТОМИНИНГ КВАНТМЕХАНИК НАЗАРИЯСИ.

1.7.1. ТЎЛҚИН ТЕНГЛАМАСИ. ЎЗГАРУВЧИЛАРНИ АЖРАТИШ

Ўзининг оддийлиги ва классик физикага ўхшамаслиги билан ажралиб турувчи Бор назарияси ўша даврнинг физик-экспериментаторларини тўлқинлантирган жуда кўплаб саволларга жавоб бўлди лекин, бошдаги кўп ютуқларга қарамасдан, бу назария бир қатор масалаларни қаноатланарли даражада тушунтира олмади.

1. Нима учун электронни ўтиши айнан тегишли энергетик сатҳлар орасида бўладию, бошқалари орасида бўлмайди.

2. Нима учун электронлар ядро атрофида айланганида ўзидан нур чиқармайди ва спиралсимон ҳаракат қилиб ядрога тушиб кетмайди.

3. Нисбатан мураккаб атомлар (масалан, гелий ёки литий) спектрининг табиати қандай.

Квант механикасининг тушунчаларидан ва тўлқин функциясидан фойдаланган Э. Шредингер назарияси атом тузилиши назариясини яратишда охириги яқунловчи қадам бўлди. Бу назария, биринчи марта Бор томонидан айtilган ғояларни ривожлантирди ва давом эттирди. Водород атоми энг оддий ички тузилиши билан Шредингер тенгламасини биринчи бўлиб қўллашга мисол бўла олади. Водород спектрини тадқиқ қилишда эришилган муваффақиятлар квант механикасини биринчи катта ютуғи ҳисобланади.

Куйидаги расмда классик тасаввурда қабул қилинган водород атомининг схемаси келтирилган. Тинч турган оғир протон тўғри бурчакли координат системасининг бошида турибди, электрон эса кулон тортишиш кучининг таъсири остида радиуси r бўлган орбита бўйлаб ядро атрофида айланма ҳаракат қилади.

Кулон майдони учун потенциал энергия

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (7.1)$$

бу ерда e - электроннинг заряди.

Квант механикаси нуқтаи назаридан электрон кулон майдонининг потенциал ўраси билан чегараланган тўлқинлар системасидан иборат деб талқин қилинади.

Тўлқин тенгламасини уч ўлчамли фазо учун ёзамиз. Водород атоми стационар ҳолатда тургани учун вақтга боғлиқ бўлмаган Шредингер тенгламасини қўллаш қулайдир. Бундай ҳол учун тўлиқ энергия

$$E = \frac{P^2}{2m} + U \quad (7.2)$$

бўлади ва уч ўлчамли декарт координат системаси учун Гамильтон оператори куйидаги кўринишда ёзилади.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U \quad (7.3)$$

Кўйилган масаланинг симметриясидан уни ечишда сферик координат системасидан фойдаланиш қулай эканлиги келиб чиқади. Бундай система ҳам юқоридаги суратда келтирилган. Бу системада сферик координаталар сифатида радиус вектор \vec{r} , кутб бурчаги \mathcal{Q} ва азимут бурчаги φ лар қабул қилинган.

Сферик координат системасидан декарт координат системасига ўтиш формулалари куйидаги кўринишга эга.

$$x = r \sin \mathcal{Q} \cos \varphi; \quad y = r \sin \mathcal{Q} \sin \varphi; \quad z = r \cos \mathcal{Q} \quad (7.4)$$

Одатдаги математик ўзгартиришлар ёрдамида Гамильтон оператори сферик координат системасида ёзилиши мумкин.

Бу ҳолда, қаралаётган водород атоми учун Шредингер тенгламасини сферик координат системасида куйидагича ёзиш мумкин.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (7.5)$$

Бу тенгламада ψ функция r , ϑ ва φ ларга боғлиқ. Шунинг учун уни учта функциянинг кўпайтмаси шаклида ифодалаш мумкин.

$$\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi) \quad (7.6)$$

Бу функцияларни ҳар бири фақат битта ўзгарувчининг функциясидир холос. (7.6) ни (7.5) га кўйсак Шредингер тенгламаси куйидаги кўринишни олади.

$$\Theta\Phi \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R\Theta\Phi = 0 \quad (7.7)$$

Бу тенгламани $\frac{r^2 \sin^2 \vartheta}{R\Theta\Phi}$ га кўпайтириб куйидагини оламиз.

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + r^2 \sin^2 \vartheta \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \quad (7.8)$$

Тенгламанинг ўнг томонидаги ҳад φ га, чап томонидагилари эса фақат r ва ϑ ларга боғлиқдир. Тенгламанинг ҳар икки томони қандайдир ўзгармас сонга тенгдир. Бу доимий сонни m_l^2 кўринишда оламиз. Бу ҳолда биз куйидагини ёзишимиз мумкин.

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \quad (7.9)$$

ва

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2 \sin^2 \vartheta 2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{\sin \vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + m_l^2 \quad (7.10)$$

Охирги ифодани $\sin^2 \vartheta$ га бўлиб куйидагини ҳосил қиламиз.

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2 2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} - \frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) \quad (7.11)$$

Бу тенгламани чап томони фақат r га, ўнг томони эса фақат ϑ боғлиқ ва иккала томон ҳам қандайдир доимий сонга тенг. У доимий сонни $l(l+1)$ кўринишда оламиз. Шундай қилиб биз куйидаги икки тенгламага эга бўламиз.

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} \right] \Theta(\vartheta) = 0 \quad (7.12)$$

ва

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad (7.13)$$

Шундай қилиб сферик координатлар системасида ёзилган (7.5) кўринишдаги Шредингер тенгламасидаги ўзгарувчиларни ажратиш натижасида биз учта тенглама (7.9), (7.12) ва (7.13) ларни олдик. Буларнинг ҳар бири фақат битта ўзгарувчига боғлиқдир. (7.9) ва (7.12) тенгламаларни ечиш орқали биз шар сиртида электрон булутини тақсимланишини характерловчи хусусий сферик функцияларни оламиз. Охириги (7.13) тенгламани ечиш орқали сферани радиуси бўйлаб электрон булутини тақсимланишини аниқлайдиган радиал хусусий функцияларни топамиз.

1.7.2. СФЕРИК ХУСУСИЙ ФУНКЦИЯЛАР

Олдин биз сферик қисмни биринчи тенгламасини ечимини топиш билан шуғулланамиз.

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^2\Phi = 0 \quad (7.9)$$

Бу тенгламани ечими қуйидаги кўринишда тақдим қилиниши мумкин.

$$\Phi = A e^{im_l\varphi} \quad \text{ва} \quad \Phi = A e^{-im_l\varphi} \quad (7.14)$$

бу ерда A -ихтиёрий доимийлик, Φ - функция мунтазамлик шартини қаноатлантириши керак. Хусусан, у бир қийматли бўлиши керак. Маълумки, Φ функция $\varphi = 0$ ва $\varphi = 2\pi$ ларда бир хил қийматга эга бўлса охириги шартни қаноатлантиради. Биринчи ҳолда

$$\Phi_{\varphi=0} = A \quad (7.15)$$

$$\text{ва иккинчи ҳолда} \quad \Phi_{\varphi=2\pi} = A e^{\pm 2\pi m_l i} \quad (7.16)$$

$$\text{Бундан} \quad A = A e^{\pm 2\pi m_l i} \quad \text{ва} \quad e^{\pm 2\pi m_l i} = 1 \quad (7.17)$$

Комплекс сонлар учун Эйлер формуласига кўра

$$e^{\pm 2\pi m_l i} = \cos 2\pi m_l \pm i \sin 2\pi m_l \quad (7.18)$$

Шунинг учун (7.17) тенглама $\cos 2\pi m_l \pm i \sin 2\pi m_l = 1$ фақат шу ҳолда тўғри бўладики қачонки

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \text{ бўлса} \quad (7.19)$$

Доимий катталиқ A ни Φ функцияни нормалаштириш шартидан топиш мумкин.

$$A^2 \int_0^{2\pi} e^{im_l\varphi} e^{-im_l\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1 \quad (7.20)$$

$$\text{бундан } A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (7.21)$$

Шундай қилиб, сферик хусусий функция Φ комплекс кўринишда қуйидагича ифодаланади.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} \quad (7.22)$$

бу ерда $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Шуни таъкидлаш керакки, $Ae^{+2\pi m_l i}$ ва $Ae^{-2\pi m_l i}$ функцияларни чизиқли комбинациясидан тузилган функция ҳам (7.9) тенгламанинг ечими бўлиши мумкин. Чунки қуйидагига кўра \sin ва \cos функцияларни қатор кўринишида ифодалаш мумкин.

$$\begin{aligned} \sin x &= x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \\ \cos x &= 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \end{aligned} \quad (7.23)$$

Бу ҳолда

$$\Phi = B_1 \sin m_l\varphi \text{ ва } \Phi = B_2 \cos m_l\varphi \quad (7.24)$$

функциялар ҳам (7.9) тенгламанинг ечими бўлиши керак. Охирги ечимлар шунинг учун ҳам қизиқарлики, уларни таркибида мавҳум i йўқ. Бу ифодалардаги B_1 ва B_2 доимийликлар ҳам худди A каби нормалаштириш шартидан топилади.

$$\begin{aligned} B_1^2 \int_0^{2\pi} \sin^2 m_l\varphi d\varphi &= B_1^2 \pi = 1 \\ B_2^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 m_l\varphi d\varphi &= B_2^2 \pi = 1 \end{aligned} \quad (7.25)$$

$$\text{Демак, } B_1 = B_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad (7.26)$$

ва бундан

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m_l \varphi, \dots \Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m_l \varphi, \quad (7.27)$$

бу ерда $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Сферик қисмнинг иккинчи ва учинчи тенгламалари ҳам худди юқоридаги каби ечилади.

1.7.3. АТОМ ОРБИТАЛЛАРИ

Водородга ўхшаш атомлар учун ёзилган Шредингер тенгламасини бир электронли атом функцияси \mathcal{K} қаноатлантиради. Бу бир электронли тўлқин функцияси \mathcal{K} атом орбитали (АО) деб аталади. Шредингер тенгламасининг хусусий функциялари бўлган атом орбиталлари ортонормаланган функциялардир яъни, улар қуйидаги шартни қаноатлантиради.

$$\int \kappa_m^* \kappa_n d\tau = \delta_{mn}$$

Бирор атомнинг иккита атом орбиталини ортогоналлик хоссасини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин. Орбиталларнинг биринчиси фазонинг маълум қисмида ҳаракатланаётган электроннинг ҳолатини иккинчиси эса, шу электронни фазонинг бошқа қисмидаги ҳолатини ифодалайди, лекин бу қисмлар бири-бирига мос тушмайди, қўшилмайди яъни алоҳидадир. Атом орбитали водородга ўхшаш атом электронининг ҳолатини ифодалайди. Бу ҳолат учта квант сони n , l ва m_l орқали берилади. \mathcal{K} функция ва унинг таркибий қисмлари бу сонларга боғлиқдир.

$$\kappa_{n,l,m_l} = R(r)_{n,l} \Theta(\vartheta)_{l,m_l} \Phi(\varphi)_{m_l} \quad (7.28)$$

Одатда атомни ҳолатини ифодаловчи символ (ёки атом орбиталининг симболи) n ва l квант сонларини ҳисобга олиб ёзилади. Чунки ташқи майдон бўлмагандаги электроннинг ҳаракатини шу иккала квант сони характерлайди: n , системани, яъни атомнинг энергиясини ва электроннинг ядродан қанча узоқда турганини; l эса электрон булутининг "шаклини" ёки орбиталнинг симметриясини характерлайди. Бош квант сон босма сонлар билан, азимутал квант сон эса лотин алифбосининг ёзма ҳарфлари билан белгиланади.

азимутал квант сон l 0 1 2 3

орбиталнинг символи $s p d f$

Биринчи тўрта ҳарфнинг ишлатилиши тарих билан боғлиқ ва улар спектрал чизиқларнинг номидан келиб чиққан (sharp, principal, diffuse, fundamental) қолганлари алфавит тартибида. Масалан, κ_{321} ($n=3, l=2, m_l=1$) орбитали $3d$ символи билан белгиланади. Бундай белгилашда m_l квант сони кўрсатилмайди. Ҳар бир орбитални, яъни тўлқин функцияни уни ташкил этувчи икки қисмнинг кўпайтмаси шаклида ифодалаш қулайдир. Яъни фақат n ва l га боғлиқ бўлган радиаль $R(r)$, l ва m_l га боғлиқ бўлган бурчак ташкил этувчи $Y(\vartheta, \varphi)$ лар орқали

$$\kappa_{n,l,m_l} = R(r)_{n,l} Y(\vartheta, \varphi)_{l,m_l} \quad (7.29)$$

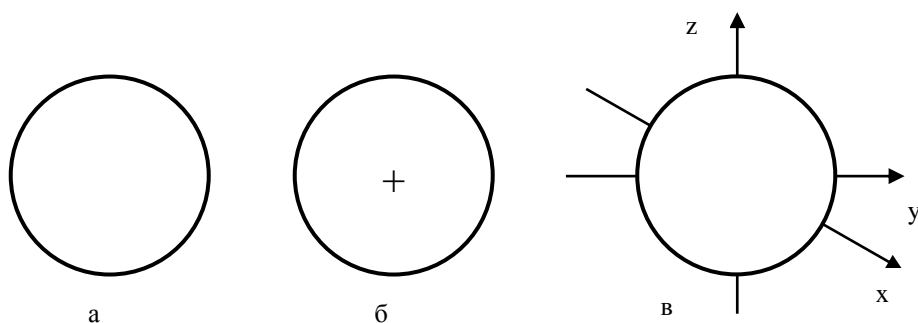
Функцияни радиал ташкил этувчиси электроннинг ядродан қанча узоқликда бўлиш эҳтимолиятини катта кичиклигини улар орасидаги масофага боғлиқлиги орқали, бурчак ташкил этувчиси эса электроннинг қаерда бўлиш эҳтимолиятини катта кичиклигини, ϑ ва φ бурчакларга боғлиқлигини, яъни радиус-векторнинг йўналишига қандай боғлиқлиги орқали ҳисоблаш имконини беради.

Тўлқин функцияси κ электронни атомнинг қаерида бўлиш эҳтимолиятини тақсимланишини ҳисоблашга имкон беради. Унинг модулини квадрати эса $|\kappa|^2$ ядро атрофидаги фазонинг ихтиёрий қисмида электронни бўлиш эҳтимолиятининг зичлигини беради. Ядро атрофидаги фазонинг баъзи бир қисмларида эҳтимолиятнинг зичлиги катта, баъзи қисмларида кичкина.

Зичликнинг тақсимланиши булутни эслатади ва шунинг учун ҳам, унга одатда электрон булути дейилади. (1.7.а - расм). Бу қандай кўчма маънони эслатишини унутмаслик керак, чунки электрон булут эмас, балки импульсга ва зарядга эга бўлган заррачадир.

Электрон булутининг чегарасини умуман олганда чизиш мумкин эмас, чунки κ функция ва унинг квадрати фақат чексиз катта масофадагина нолга айланади. Лекин κ функция тез камайганлиги учун шундай сиртни чизиш мумкинки унинг ташқарисида κ ёки $|\kappa|^2$ маълум бир кичик қийматдан ҳам кичик бўлсин, масалан, энг катта қийматининг юздан бирича бўлсин. Бу чегаравий сирт ҳар бир ҳолат учун маълум бир шаклга эга. Масалан

s -электрон булутининг чегаравий сирти шарсимон доирадан иборат (7.1.в - расм).



7.1 - расм. $1s$ -ҳолатдаги водород атоми учун электроннинг электр зарядининг булути (а); Атом s -орбиталининг бурчак ташкил этувчисини (функциясини) график равишда тасвирланиши (б); s -ҳолатдаги электрон булутининг сирти.

Электрон булути тушунчасига бошқача маъно ҳам бериш мумкин. Амалда чегараланган сферанинг ичида электроннинг e га тенг бўлган заряди тўпланган. Электрон заряди e нинг эҳтимолият зичлиги $|\kappa|^2$ билан кўпайтмаси шу нуқтадаги электр зарядининг зичлигини англатади. Шунинг учун ҳам, электрон булутининг образи ядронинг атрофидаги фазода электрон зарядининг тақсимланишини билдиради. Электрон булути тушунчаси статистик тушунчадир, бошқача қилиб айтганда у, электроннинг ўртача ҳолатини, электрон зарядининг ўртача тақсимланишини билдиради.

Шундай қилиб, водородга ўхшаш атомлардаги электроннинг стационар ҳолатини учта квант сон билан характерланувчи бир электронли тўлқин функцияси ифодалайди. Унинг ёрдамида атомдаги электрон зичликнинг тақсимланишини ҳисоблаш, электрон булутининг шаклини аниқлаш мумкин. $n=1$ бўлганда электроннинг ҳолатига водородга ўхшаш атомларнинг асосий ҳолати дейилади. Асосий ҳолатнинг энергияси энг кичикдир. Асосий ҳолат битта тўлқин функцияси билан ифодаланади $\kappa_{100}(n=1, l=0, m_l=0)$. Асосий ҳолат вырожденный эмасдир. (чунки $n=1$ да ва нолдан бошқа қийматларни қабул қилмайди) Бу ҳолатнинг атом орбитали $1s$ симболи билан ифодаланади.

Водородга ўхшаш атомларнинг $n > 1$ дан бошлаб ҳамма ҳолатлари кўзғалган ҳолатлар дейилади. Уларнинг энергияси асосий ҳолатникига қараганда юқоридир. Кўзғалган ҳолатлар

вырожденныйдир. Масалан, иккинчи энергетик сатҳга ҳар хил тўлқин функциялари билан ифодаланувчи тўртта ҳолат мос келади.

$\kappa_{200}(n = 2, l = 0, m_l = 0)$ символи $2s$

$\kappa_{210}(n = 2, l = 1, m_l = 0)$ символи $2p$

$\kappa_{211}(n = 2, l = 1, m_l = 1)$ символи $2p$

$\kappa_{21-1}(n = 2, l = 1, m_l = -1)$ символи $2p$

Шундай қилиб иккинчи энергетик ҳолат l ва m_l га нисбатан вырожденныйдир ҳамда унинг сони тўртга тенг. Умумий ҳолда вырожденный ҳолатлар сони n^2 га тенг.

Агар майдонниг марказий симметрияси бузилса (масалан, атомда икки ва ундан кўп электронлар бўлса) l га нисбатан вырождения бўлмайди, олинади. Бу ҳолда бош квант сони бир хил, азимутал квант сони ҳар хил бўлган орбиталларга бир-бирига яқин турган ҳар хил энергиялар тўғри келади.

Магнит майдонида m_l га нисбатан вырождения бўлмайди, олинади. Фақат магнит квант сони m_l билан фарқ қилувчи орбиталлар магнит майдонида ҳар хил йўналишга эга бўладилар ва шунинг учун уларнинг магнит майдони билан ўзаро таъсир энергияси ҳар хил бўлади. Электр майдонида m_l га нисбатан вырождения қисман олинади: майдон билан ўзаро таъсир энергиясининг миқдори m_l нинг катталигига боғлиқ эмас.

1.7.4. ВОДОРОДГА ЎХШАШ АТОМЛАРНИНГ АСОСИЙ ҲОЛАТИ, ЭНЕРГИЯСИ ВА ЭЛЕКТРОН ЗИЧЛИГИНИНГ ТАҚСИМЛАНИШИ

Водородга ўхшаш атомнинг асосий ҳолати ($n = 1$), электрон энергияси энг кичкина бўлган ҳолатидир, буни баъзида биринчи энергетик сатҳ ҳам дейишади. Бу ҳолат $1s$ атом орбитали билан ифодаланади. Бу ҳолат учун, Шредингер тенгламасини ечиш орқали топилган электрон энергияси

$$E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \quad (7.30)$$

га тенгдир.

Водород атоми учун ($Z = 1$) асосий ҳолат энергияси

$$E_{1s}(H) = -\frac{e^2}{2a_0} \quad (7.31)$$

Хартрининг атом бирликлар системасидан фойдаланганда (7.30) ва (7.31) формулалар жуда қулай, оддий кўринишга келади.

$$E_{1s} = -\frac{Z^2}{2} \quad (7.30)^*$$

$$E_{1s}(H) = -\frac{e^2}{2a_0} \quad (7.31)^*$$

Тескари сантиметрларда (см^{-1}) ифодаланган $E_{1s}(H)$ сон жиҳатидан Ридберг доимийлигига тенгдир $R_H = 109677,581 \text{ см}^{-1}$ ёки $13,597 \text{ эВ}$. Тўлқин функциясининг радиал ва бурчак ташкил этувчилари мос равишда

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (7.32)$$

ва

$$Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \text{const} \quad (7.33)$$

га тенгдир. $1s$ ҳолатнинг нормаланган тўлқин функцияси

$$\kappa_{100} = R_{10}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (7.34)$$

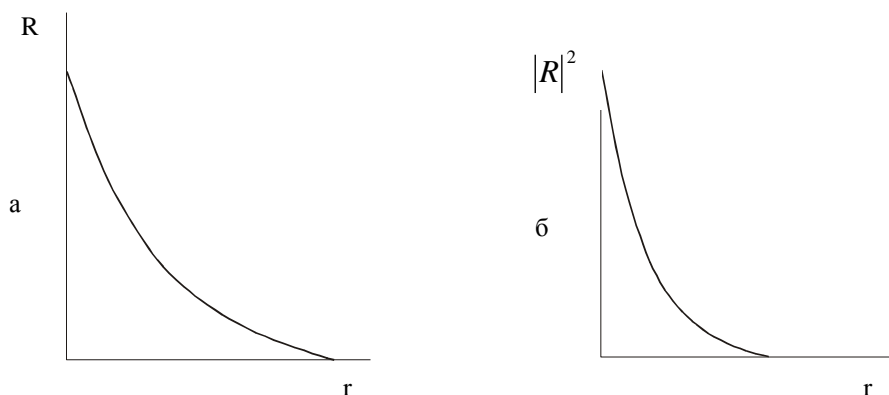
Эҳтимоллик амплитудаларини тадқиқ қилишни бурчак ташкил этувчиси Y_{00} дан бошлаймиз, чунки тўлқин функциясининг бурчак ташкил этувчиси АО нинг симметриясини ва электрон булути чегаравий сиртининг "шаклини" аниқлайди.

Агар ядрони марказ деб олиб унинг атрофида радиуси $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ га тенг бўлган сфера чизсак у доимий ва ҳамма йўналишларда мусбат бўлган Y_{00} функциянинг график тасвири бўлади. (7.1.б - расм). Функциянинг ҳамма йўналишларда мусбат бўлиш хоссаси кимёвий боғланишни тасвирлашда, ифодалашда жуда муҳимдир. $Y_{00} = \text{const}$ бўлгани учун бурчак тақсимланиш эҳтимолиятининг зичлиги $|Y_{00}|^2$

хам доимийдир, яъни йўналишга боғлиқ эмас. Ядродан маълум узоқликда электронни топиш эҳтимолияти ихтиёрий йўналишда (яъни x , y , z ва бошқа йўналишларда) бир хилдир. Бу ҳолда ядродан турли йўналишларда электронни топиш эҳтимолияти бир хил бўлган нуқталарнинг геометрик ўрни сферадан иборат бўлади.

Демак, $1s$ орбитал электрон булутининг чегаравий сирти шарнинг сиртидан иборат бўлади. (7.1.в - расм). Бу сиртнинг ёзилаётган қоғоз юзаси билан кесишган жойи айланадан иборат бўлади. Айлана радиус-векторининг доимийлиги электронни топиш эҳтимолиятини ёки электрон зичлигининг йўналишга боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

Тўлқин функциясини радиал ташкил этувчиси $R_{10}(r)$ масофанинг экспоненциал функциясидир, унинг квадрати ҳам масофанинг ортиши билан экспоненциал камаяди. (7.2 - расм)



7.2 - расм. $1s$ ҳолатдаги электрон учун тўлқин функциясини радиал ташкил этувчиси (а) ва унинг квадрати (б).

$1s$ ҳолатдаги электронни радиал тақсимланиш зичлигининг эҳтимолияти

$$|R_{10}|^2 = \text{const} e^{\frac{-2Zr}{a_0}}$$

Эҳтимолият амплитудасининг квадрати $|\kappa_{100}|^2 = |R_{10}|^2 * |Y_{00}|^2$ ҳам худди шундай қонун билан ўзгаради. $|\kappa_{100}|^2$, $|R_{10}|^2$ дан доимий кўпайтувчи $|Y_{00}|^2$ га фарқ қилади ($|Y_{00}|^2 = 1/4\pi$). Агар маълум

йўналишни танлаб олиб (масалан x ўқи) у ёқалаб борилса эҳтимолиятнинг радиал амплитудаси тез камаяди.

Водород атоми учун ҳатто $r = 1,5 \text{ \AA}$ да $R(r)$ ўзининг бошланғич қийматини 0,002 қисмига тенг бўлади холос.

Шундай қилиб, танланган йўналиш бўйича электронни топиш эҳтимолиятининг зичлиги $(2-3) \text{ \AA}$ масофалардаёқ амалда нолгача камаяди. Шунинг учун ҳам, атомдаги ўзаро таъсирлар жуда қисқа масофаларда рўй беради. $|R|^2 dr$ катталиқ танланган йўналиш бўйича ядродан r узоқликда турган электронни dr элементда (оралиқда, йўлда) топиш эҳтимолиятини беради.

Ядро атрофида радиуслари r ва $r + dr$ бўлган иккита сферани чизамиз. Булар ҳажми $d\tau$ бўлган чексиз юпка сферик қатламни ҳосил қилади (7.3- расм).

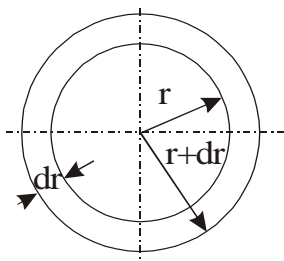
Ахтарилаётган эҳтимолият, радиал эҳтимолият зичлиги $|R(r)|^2$ ни шу шар қатламининг ҳажми $d\tau$ га кўпайтириш орқали топилади, яъни $|R(r)|^2 d\tau$.

Шарнинг ҳажми $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, сферик қатламнинг ҳажми $d\tau = 4\pi r^2 dr$.

Бундан электронни r дан $r + dr$ оралиғидаги юпка шар қатламида топиш эҳтимолияти

$$|R|^2 d\tau = 4\pi r^2 |R|^2 dr = D dr \quad (7.35)$$

бу ерда $D = 4\pi r^2 |R|^2$; D -ихтиёрий йўналишда ядродан r узоқликдаги чексиз юпка шар қатламида электронни топиш эҳтимолиятининг зичлигидир.

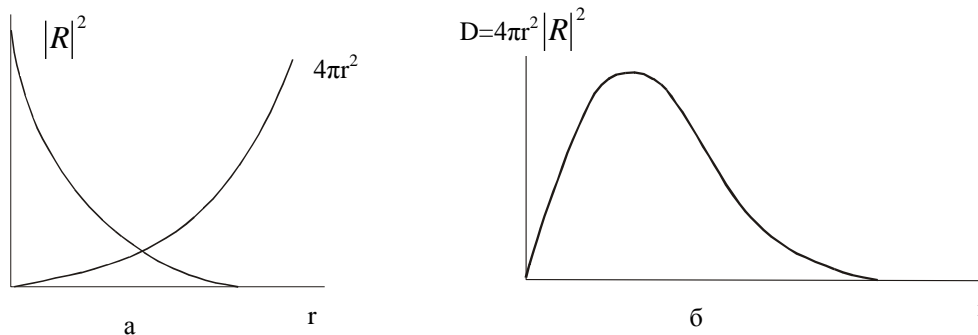


7.3 - расм. Ядродан r узоқликда турган чексиз юпка сферик қатлам.

R нинг (7.32) даги қийматини (7.35) га қўйиб

$$D = 4\pi r^2 \left[2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \right]^2 = 16\pi r^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr/a_0} \quad (7.36)$$

ни оламиз. (7.36) формулада даражали кўпайтувчи r нинг ошиши билан ошади, экспоненциал кўпайтувчи эса камаяди (7.4.а - расм), D катталиқ эса максимумдан ўтади (7.4.б - расм).



7.4 - расм. Ихтиёрий йўналишда ядродан r узоқликда турган чексиз юпка шар қатламида $1s$ ҳолатдаги электронни топиш эҳтимолиятининг зичлиги.

D_{\max} га тўғри келадиган r_{\max} масофа D ни r бўйича дифференциаллаб ҳосилани нолга тенглаштириш орқали топамиз.

$$r_{\max} = \frac{a_0}{Z} \quad (7.37)$$

Водородга ўхшаш атомлар учун электронни топиш эҳтимолияти энг катта бўлган масофа ядронинг зарядига тескари пропорционалдир. Водород атоми учун

$$r_{\max} = a_0 \quad (7.38)$$

Эҳтимолиятнинг радиал амплитудасини таҳлил қилиш шуни кўрсатадики, водород атомида электронни ядродан турли узоқликда топиш мумкин. Лекин, уни топишнинг энг катта эҳтимолияти ядродан биринчи бор радиусига тенг бўлган масофага тўғри келади. $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м ($0,529 \text{ \AA}$). Электронни ядродан ихтиёрий узоқликда учратиш эҳтимолияти нолдан фарқли бўлишига қарамасдан амалда электрон ядродан $(3-4)a_0$ масофа узоқликда умуман учрамайди.

Демак, тўлқин функциясининг бурчак ташкил этувчиси эҳтимолиятининг зичлиги $|Y_{00}|^2 = 1/4\pi$ сферик симметрияга эга, радиал ташкил этувчиси эҳтимолиятининг зичлиги $D = 4\pi r^2 |R|^2$, $r = a_0$ масофада максимал қийматга эга. Электрон тўлқин хоссасига эга бўлгани учун унинг координатасини аниқ қийматларини кўрсатиш мумкин эмас, лекин квант механикаси электронни топиш эҳтимолияти ядродан қандай узоқликда энг катта бўлишини аниқлашга имкон беради. Квант механикаси ўртача масофани ва бошқа физикавий катталикларнинг ўртача қийматларини ҳисоблашга имкон беради. Электронни ядродан узоқлигининг ўртача қиймати \bar{r}

$\bar{r} = \int_{\tau} \kappa^* \hat{r} \kappa d\tau$ орқали ҳисобланади. $1s$ ҳолат учун

$$\begin{aligned} \bar{r}_{1s} &= \int_{\tau} \kappa_{1s}^* \hat{r} \kappa_{1s} d\tau = \int_{\tau} r \kappa_{1s}^2 d\tau = \int_0^{\infty} r \kappa_{1s}^2 4\pi r^2 dr = \\ &= \int_0^{\infty} r \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) 4\pi r^2 dr = \int_0^{\infty} 4r^3 \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z} \quad (7.39) \end{aligned}$$

Электроннинг ядродан ўртача узоқлиги ядронинг зарядига тескари пропорционал. Водород атоми учун

$$\bar{r}_{1s}(H) = \frac{3}{2} a_0 \quad (7.40)$$

Водородга ўхшаш атомлар учун ихтиёрий квант ҳолатда

$$\bar{r} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right] \quad (7.41)$$

Бу формуладан кўришиб турибдики ҳар хил стационар ҳолатларда электроннинг ядродан ўртача узоқлиги, атом орбиталининг бош квант сони қанча катта бўлса шунча катта бўлади, демак n , энергиядан ташқари атом орбиталининг ўлчамини ҳам характерлайди.

$1s$ ҳолатдаги водород атомининг ўртача потенциал энергиясини ҳисоблаймиз. Бунинг учун, $\frac{1}{r}$ масофанинг ўртача қийматини аниқлаймиз.

$$\overline{\left(\frac{1}{r}\right)} = \int_{\tau} \left(\frac{1}{r}\right) \kappa_{1s}^2 d\tau = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{r}\right) \kappa_{1s}^2 4\pi r^2 dr = \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{1}{r} e^{-\frac{2r}{a_0}} 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} r e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{1}{a_0}$$

(7.42)

Бундан

$$\overline{U}_1(H) = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{a_0} \quad (7.43)$$

Потенциал ва кинетик энергияларнинг ўртача қийматларининг йиғиндиси тўлиқ энергияга тенгдир.

$$\overline{U}_1(H) + \overline{T}_1(H) = E_1(H) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \quad (7.44)$$

$$\overline{T}_1(H) = E_1(H) - \overline{U}_1(H) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} + \frac{e^2}{a_0} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \quad (7.45)$$

Бунинг натижасида қуйидаги муносабатни оламиз.

$$\overline{T}_1(H) = -E_1(H); \quad \overline{U}_1(H) = 2E_1(H); \quad |\overline{U}_1(H)| > \overline{T}_1(H)$$

Системанинг ўртача кинетик энергияси унинг тескари ишора билан олинган тўлиқ энергиясига тенгдир, ўртача потенциал энергияси эса тўлиқ энергиясининг иккиланган қийматига тенгдир. Бу хулоса вириал теоремаси деб аталади ва у фақат водород атомининг асосий ҳолати учунгина эмас балки, потенциал энергияси масофага тескари пропорционал бўлган барча системалар (атомлар, молекулалар) учун ҳам тўғридир. Потенциал энергиянинг кинетик энергиядан кўплиги ҳамма ҳолларда системанинг турғунлигини таъминлайди. (7.45) орқали $1s$ электроннинг ўртача тезлигини ҳам ҳисоблаш мумкин. У, тақрибан 10^6 м/с га тенгдир, бу эса ёруғлик тезлигининг 1 фоизини ташкил қилади. Заряди Z бўлган атомлар учун бу тезлик Z баравар кўп бўлади. Шунинг учун ҳам, оғир атомлар учун электроннинг тезлиги ёруғлик тезлигига яқинлашади ва бу ҳодисани ҳисобга олишга тўғри келади (релятивик тузатиш).

Шундай қилиб S -ҳолатда электрон булути сферик симметрикдир. S -ҳолат учун ядро билан бир текисликда турган электрон унинг атрофида айланма ҳаракат қиладиган бор орбиталари сингари ярим классик ўхшаши йўқ. $l=0$ да $M=0$, яъни ҳаракат миқдори моменти йўқ. Бу электрон ядро атрофида айланма ҳаракат қилмайди деганидир. Бундай ҳолда электрон ихтиёрий йўналиш бўйлаб фақат

радиал (ядрога ва ундан орқага қараб) ҳаракат қилади. Электроннинг радиал ҳаракатини ўртачалаштириш ёйилган (суркалган) сферик симметрик булутнинг эҳтимолини беради. Ядро турган нуқтада яъни, $r = 0$ да p -, d - ва бошқа электронларнинг тўлқин функциялари нолга айланади. Фақат s - электронларнинг радиаль ташкил этувчисигина $r = 0$ да нолга айланмайди. Бундай ҳолда ҳаракат миқдори моменти нолга тенг бўлишига қарамасдан нима учун электрон ядрога “қулаб” тушмайди ва s -ҳолат ҳам бошқа ҳолатлар каби турғун? Бу саволга квант механикаси радиаль ҳаракат учун ноаниқликлар муносабатини қараш орқали жавоб беради. Радиаль ҳаракат учун ноаниқликлар муносабати қуйидаги кўринишга эга:

$$\Delta r \Delta p_r \cong \hbar \quad (\text{A})$$

Электроннинг ҳаракатини ядрога яқин жойда ($\Delta r \rightarrow 0$) чеклаш учун ҳаракат қилинганда, Δp_r чексиз кўпаяди ва бу ўз навбатида кинетик энергиянинг ортишига сабаб бўлади. $\Delta T = \frac{\Delta p_r^2}{2m}$. ΔT жуда катта бўлса, \bar{T} нинг тартибида бўлади. Шунинг учун Δp_r чексиз ортиши мумкин эмас, бундан Δr ҳам нолга тенг бўлиши мумкин эмас деган хулоса келиб чиқади. Δr катталиқнинг қийматини баҳолаш қийин эмас. Агар $|\Delta T| \cong |E_{1s}| = \left| \frac{e^2}{2a_0} \right|$ бўлса, бу ҳолда

$$\Delta p_r = \sqrt{2mE_{1s}} = \frac{\hbar}{a_0} \quad (\text{B})$$

[Бу ерда $e^2 = \frac{\hbar^2}{ma_0}$ ифодадан фойдаланилди]

(A) ва (B) ларнинг қўшилишидан

$$\Delta r \cong a_0 \cong 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см. келиб чиқади.}$$

Бу қиймат $\approx 10^{-14}$ см атрофида бўлган ядронинг ўлчамидан бир неча тартиб каттадир.

1.7.5. ВОДОРОДГА ЎХШАШ АТОМЛАРНИНГ ҚЎЗҒАЛГАН ҲОЛАТЛАРИ

$n = 2$ бўлган ҳолатни (иккинчи энергетик сатх) қараймиз. Бундай ҳолатлар тўртта. Уларнинг ҳар бирига

$$E_2 = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} = -\frac{Z^2 e^2}{4a_0} \quad (7.46)$$

энергия тўғри келади.

Атом бирликларида

$$E_2 = -\frac{Z^2}{8} \quad (7.46a)$$

Водород атоми учун

$$E_2(H) = -\frac{1}{8} \quad (7.46b)$$

Бу ҳолатларнинг биринчиси $2s$ ($n=2, l=0, m_l=0$). Тўлқин функциясининг бурчак ташкил этувчиси Y_{00} , $1s$ ҳолатнинг бурчак ташкил этувчиси билан айнан бир хилдир. Умуман ихтиёрий ns ҳолатнинг бурчак ташкил этувчиси $1s$ ҳолатникига ўхшашдир, чунки уларнинг ҳаммаси бир хил квант сонлари билан аниқланади ($l=0, m_l=0$). Шунинг учун ҳам, $2s$ ҳолатдаги электроннинг электрон булутининг чегаравий сирти ҳам сферадан иборатдир. Бош квант сони n нинг қандай бўлишидан қатъий назар ҳамма ns ҳолатлар учун бу даъво тўғридир. Электрон булутнинг ўлчамлари (кенглиги) эса тўлқин функциясининг радиал ташкил этувчисига боғлиқдир. $2s$ ҳолат учун

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad (7.47)$$

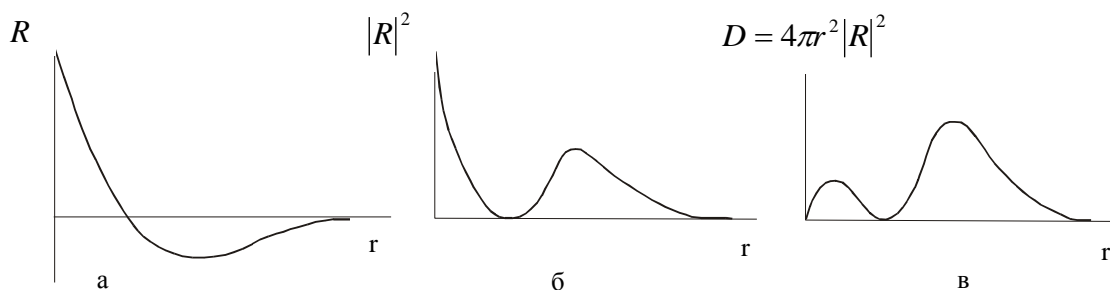
Тўлқин функцияси κ_{200}

$$\kappa_{200}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad (7.48)$$

(7.48) дан кўришиб турибдики $r = \frac{2a_0}{Z}$ бўлганда R_{20} ва κ_{200} лар нолга, $r > \frac{2a_0}{Z}$ да эса манфий бўлади (7.5 - расм). Эҳтимолият зичлигининг нолдан ўтиш нуқтасига тугун нуқтаси дейилади.

Тўлқин функциясининг квадрати ва унинг радиал ташкил этувчиси $|R|^2$ ҳамда чексиз юпқа шар қатламида электронни топиш

эхтимолиятининг зичлиги D , r нинг хар қандай қийматида мусбатдир. D нинг масофага боғлиқлик графиги 7.5в - расмда келтирилган. (7.47) ва (7.48) функцияларда тугунларнинг борлиги D нинг тақсимланиш эгрилигида иккита максимумнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Бунга мос равишда электрон булути иккита максимумга ва тугун сиртига эга бўлган симметрик сфера кўринишига эга. Ядро билан электрон орасидаги масофанинг ўртачаси $2s$ ҳолатда $1s$ ҳолатдагига қараганда (7.41) га асосан кўпроқдир яъни, $\bar{r}_{2s} = 6a_0$. Шундай қилиб электрон булутининг ўлчами $2s$ ҳолатда $1s$ ҳолатдагига қараганда анча каттадир. Бу масофаларнинг нисбати $\bar{r}_{2s}:\bar{r}_{1s} = 4:1$, Бор назарияси ҳам шундай муносабатга олиб келади.



7.5 - расм. Тўлқин функциясининг радиал ташкил этувчиси (а) унинг квадрати (б) ва ядродан r масофада жойлашган чексиз юпқа шар қатламида $2s$ электронни топиш эҳтимолиятининг зичлиги (в).

$2p$ -ҳолатни ($n=2$, $l=1$, $m_l = \pm 1$) қараймиз. Учта $2p$ -ҳолатнинг ҳаммаси бир хил радиал функция

$$R_{21}(r) = \text{const} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad (7.49)$$

билан характерланади. Эҳтимолиятнинг зичлиги D нинг тақсимланиши $1s$ электрон зичлигининг тақсимланишини эслатади. Уларнинг фарқи шундаки, $2p$ -ҳолатдаги электронни ядродан $4a_0$ масофа узоқликда топиш эҳтимолияти каттадир.

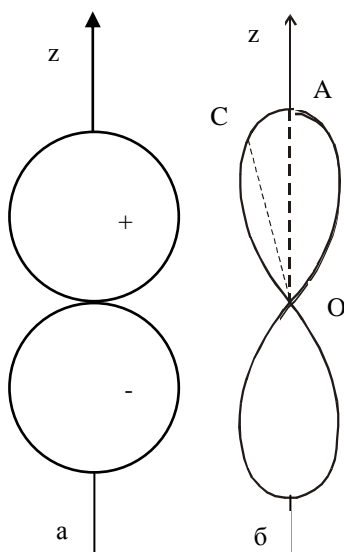
$2p$ -электрон тўлқин функциясини бурчак ташкил этувчиси (ҳамда электрон зичлигининг йўналишга боғлиқ равишда тақсимланиши) $1s$ -электронни бурчак ташкил этувчисидан кескин фарқ қилади. Бу фақатгина $2p$ -ҳолатга эмас балки, ихтиёрий p -ҳолатга тааллуқлидир. Чунки, p -ҳолатдаги электронни ифодаловчи

тўлқин функцияларининг бурчак ташкил этувчилари $l=1$, m_l квант сонларига боғлиқдир (K нинг бурчак ташкил этувчилари n га боғлиқ эмас). m_l нинг учта қийматига (0, +1, -1) P -ҳолатнинг учта ҳар хил бурчак ташкил этувчиси мос келади.

1. Биринчи мумкин бўлган ҳолат $m_l = 0$ квант сони билан характерланади.

$$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta \quad (7.50)$$

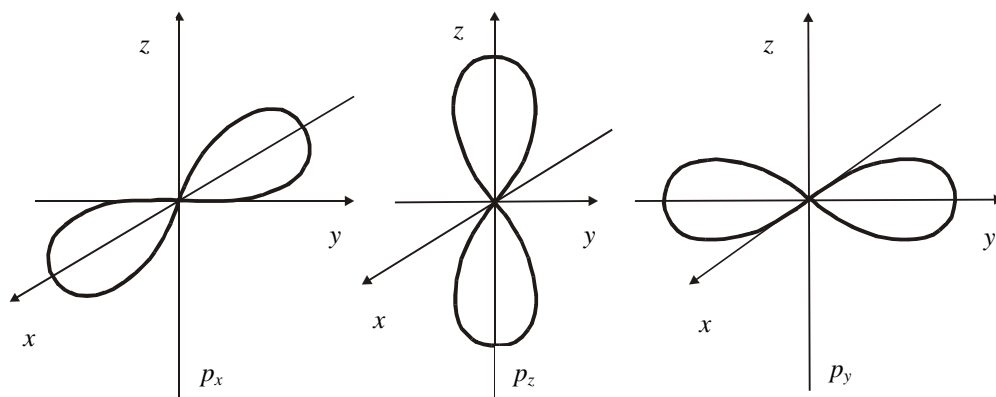
бу ерда ϑ , z ўқи билан радиус-вектор орасидаги бурчак. z ўқи сифатида ташқи майдоннинг йўналиши қабул қилинади. r , ϑ ва φ координатлари учун у (яъни, z ўқи) кутб ўқи ҳисобланади. Y_{10} функциянинг мавжуд бўлиш соҳаси ҳажмий 8 сонини эслатувчи айланувчи жисмдан иборат бўлади. 7.6 - расмда P -функциянинг бурчак ташкил этувчисини xOz текисликдаги кесими тасвирланган.



7.6 - расм. $2p_z$ - бурчак функцияси (а) ва унинг квадратини (б) кесимлари.

xOy текисликнинг устида унга перпендикуляр бўлган Y_{10} функция мусбат, шу текисликнинг остида эса манфийдир. Кимёвий боғланишларни ифодалашда, (тушунтиришда) P -функция иккита қисмининг ишорасини бир хиллиги жуда муҳимдир. Бурчак ташкил этувчисининг квадрати $|Y_{10}|^2$ доимо мусбатдир (7.7 - расм). Бурчак функция квадратининг чегаравий сирти (7.7 - расм) ҳам бурчак

функцияни ўзининг графигига қараганда бирмунча эгилган (пучайган) фазовий "саккизлик" ка эслатуви айланувчи жисмни эслатади.



7.7 - расм. p_x , p_y , p_z бурчак функциялари квадратларининг чегаравий сиртлари.

Функция квадратининг xOz текислик билан кесими 7.6б - расмда тасвирланган. $\overline{OA} = \frac{3}{4\pi}$ кесма z ўқининг йўналиши бўйлаб эришиладиган эҳтимолият зичлигининг максимал қийматига тўғри келади. $OC < OA$ кесма шуни кўрсатадики OC йўналиш бўйлаб электронни топиш эҳтимолияти ядродан худди шундай узокликда z ўқининг йўналиши бўйлаб учратиш эҳтимолиятидан кичикдир лекин, x ўқининг йўналиши бўйлаб топиш эҳтимолиятидан каттадир. xOy тугун текислигида электронни бўлиш эҳтимолияти нолга тенг.

7.6 - расм шуни кўрсатадики электрон булут p -ҳолатда s -ҳолатдагидай сферик симметрияга эмас балки, ўққа нисбатан симметрияга эгадир. $m_l = 0$ бўлган ҳолатдаги электрон учун булутнинг ўқи бўлиб z ўқи хизмат қилади. Бу йўналиш ташқи майдондаги электроннинг устун йўналиши ҳисобланади. Шунинг учун уни p_z электрон деб аташ қабул қилинган.

Ташқи майдонда p электроннинг импульс векторининг проекцияси m_l магнит квант сонига боғлиқ бўлган қийматларни қабул қилади. p_z электронни учун $M_z = 0$ бошқача қилиб айтганда \vec{M} нинг йўналиши магнит майдонининг йўналишига перпендикулярдир. $M_z = m_l \hbar$

2. Иккинчи мумкин бўлган p -холоат $m_l = +1$ магнит квант сони билан характерланади. Бундай ҳолда бурчак функция

$$Y_{11} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \quad (7.51)$$

бўлади. Электрон булутнинг шакли ҳозиргина қараб ўтилган p_z электронниқига ўхшаш бўлади, лекин уни учун ўқ вазифасини x ўқи бажаради шунинг учун ҳам бундай ҳолат p_x симболи билан белгиланади.

3. Учинчи мумкин бўлган p -холоат иккинчисидан фақат m_l ни олдидаги ишора билан фарқ қилади. Бу ҳолда бурчак функция

$$Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \quad (7.52)$$

шаклида ифодаланади.

p_x ва p_z ҳолатларга ўхшаган электрон булутининг ўқи вазифасини y ўқи бажаради ҳамда бу ҳолатнинг симболи p_y деб белгиланади. (7.50), (7.51), (7.52) формулалар p -холоатлар учун эҳтимолиятнинг зичлиги йўналишга боғлиқлигини кўрсатади. Эслаб қолиш учун декарт координаталари x, y, z ни қутб координаталари билан ифодалашга ўхшаган ўхшашликдан фойдаланиш қулайдир.

p -электронларни ифодаловчи тўлқин функциясини бурчак ташкил этувчисини ҳар томонлама таҳлил қилишга сабаб шуки y , электрон булутининг шаклини аниқлайди ҳамда кимёвий боғ ҳосил қилишда муҳим рол ўйнайди. Атом орбиталлари $2p_x$, $2p_y$ ва $2p_z$ мос равишда радиал ва бурчак функцияларининг кўпайтмасини ифодалайди. Атом орбиталининг тўлқин функциясини қуйидаги қулай шаклда ёзиш мумкин. Масалан,

$$\kappa_{2p_z} = R_{21}(r)Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \text{const} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta = (r \cos \vartheta) \left(\text{const} \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \right)$$

Биринчи кўпайтувчи

$$z = r \cos \vartheta, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad \text{га асосан.}$$

z га тенг иккинчи кўпайтувчи эса r нинг функциясидир. Бундан

$$\kappa_{2p_z} = z f(r)$$

Худди шунга ўхшаш

$$\kappa_{2p_y} = yf(r)$$

$$\kappa_{2p_x} = xf(r)$$

(7.53)

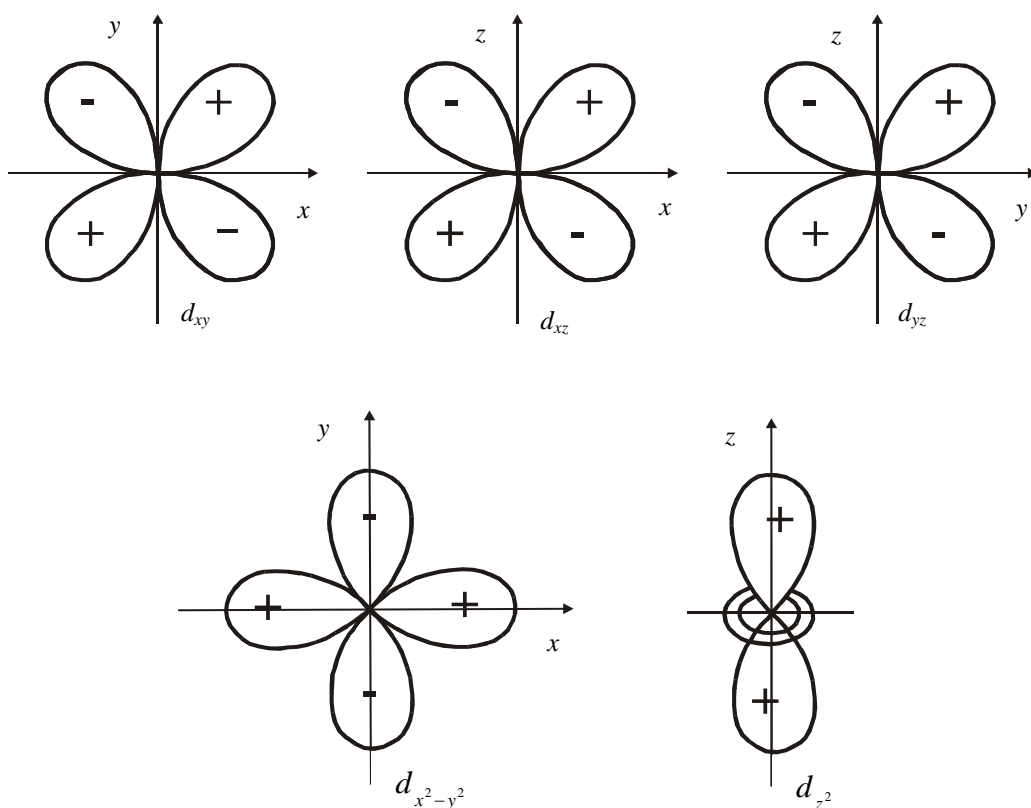
Атом орбиталари $2p_x$, $2p_y$ ва $2p_z$ ларни эквивалент орбиталар деб аташ қабул қилинган. Бу билан уларнинг l ва n квант сонларини бир хиллиги, энергияларининг ва электрон булутларининг шаклини бир хил эканлиги такидланади. Худди шундай $3p_x$, $3p_y$ ва $3p_z$ орбиталари ҳам эквивалентдир. Эквивалент атом орбиталари p_x , p_y ва p_z лар ўзаро ортогоналдир.

Агарда ташқи майдонда учта p -орбиталнинг саккизликларини декарт координат системасини бир-бирини ўзаро истисно қилувчи учта ўқи атрофида тўпланганини эсласак (1.14 - расм) ортогоналлик тушунчаси янаям аниқроқ бўлади. Уларнинг бундай хусусияти йўналиш бўйича валентликларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Учинчи квант сатҳидаги атом орбиталларини қараймиз. энергияси n билан аниқланадиган ва бир хил бўлган $n^2 = 9$ та вырожденный атом орбитали бу ҳолатни характерлайди. Азимутал квант сонининг учта қийматига 0, 1 ва 2 га тўғри келувчи уч типдаги атом орбиталлари бор: $3s$ -битта, $3p$ -учта ва $3d$ -бешта. $3s$ -функциясининг радиал ташкил этувчиси қараб ўтилган $2s$ -атом орбиталиниқига ўхшашдир, фарқи шуки битта эмас балки иккита тугун сирти бор. $3p$ -функциясининг радиал ташкил этувчиси ҳам $2p$ -нинг радиал ташкил этувчисига ўхшашдир. Орбиталларнинг ўлчамлари ошади. $3s$ -орбиталлар ҳамма s -орбиталлари каби сферик симметрияга эга. $3p$ -орбиталларнинг симметрияси эса ўк бўйлаб йўналган бўлади (ҳажмий саккизликлар).

d -орбиталларни қараймиз. $3d$ -орбиталлари эҳтимолияти зичлигининг радиал ташкил этувчисининг графиги $D = r^2|R|^2$, $1s$ ва $2p$ -орбиталларининг графигини эслатади. Электронни топишнинг энг катта эҳтимолияти $r_{\max} = 9a_0$ масофага тўғри келади. $3d$ -орбиталларининг бурчак ташкил этувчиси (ва ихтиёрий nd -

орбиталнинг) $l = 2$ ва $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ квант сонлари билан аниқланади. Бешта d -орбитал m_l га боғлиқ равишда ташқи майдон таъсирида беш томонга қараб йўналади. $m_l = 0$ бўлганда электроннинг зичлиги асосан z ўқининг йўналиши бўйича тўпланган. Бу орбиталдаги электрон d_{z^2} симболи билан белгиланади. $m_l = \pm 1$ ва $m_l = \pm 2$ бўлганда электрон булут турли текисликларда жойлашган ҳажмли гул баргига ўхшаган шаклда бўлади (7.8 - расм).



7.8 - расм. d -орбиталларни тўлқин функцияси квадратининг сирти.

Бу орбиталлардаги электронлар d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ ва d_{xy} символлари билан белгиланади. Худди (7.53) га ўхшаш d -электронларнинг тўлқин функцияларини қуйидагича ёзиш мумкин.

$$\begin{aligned}
\kappa_{d_{z^2}} &= \frac{1}{3}(3z^2 - r^2)f(r) \\
\kappa_{d_{(x^2-y^2)}} &= (x^2 - y^2)f(r) \\
\kappa_{d_{xy}} &= 2xyf(r) \\
\kappa_{d_{xz}} &= 2xzf(r) \\
\kappa_{d_{yz}} &= 2yzf(r)
\end{aligned}
\tag{7.54}$$

(7.54) формулалар d -орбиталларнинг символларини келиб чиқишини тушунтиради. Ўтиш даврининг металлари ҳосил қиладиган комплекс бирикмалардаги кимёвий боғни тушунтиришда d -электрон булутлари ҳосил қиладиган чегаравий сиртнинг шакли жуда муҳимдир. Юқори энергетик сатҳларда ($n \geq 4$) f -орбиталлари ($l = 3$) вужудга келади. Бу орбиталларнинг бурчак ташкил этувчиси ҳозиргина қаралган d -орбиталларни эслатади.

1.8. КВАНТ МЕХАНИКАСИНИНГ ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИ ВА УЛАРНИ ОДДИЙ АТОМЛАР УЧУН ҚЎЛЛАШ.

1.8.1. ВАРИАЦИЯЛАШ УСУЛИ

Бир қанча ниҳоятда оддий масалаларни ҳисобга олмаганда Шредингер тенгламасини аниқ ечиш мумкин эмас. Лекин, кўпгина ҳолларда унинг тақрибий ечими билан ҳам чегараланиш мумкиндир. Математик нуқтаи назардан буни унча кераклиги йўқ лекин, физикавий ва кимёвий масалаларни тақрибий ечимларини топиш, тўласинча талабга жавоб беради. Бундан ташқари, баъзи ҳолларда тақрибий топилган натижалар аниқ натижаларга жуда яқин бўлади.

Шредингер тенгламасини тақрибий ечишнинг иккита усули, вариациялаш усули ва қўзғалиш (тойилиш) назарияси жуда катта аҳамиятга эга.

Вариациялаш усули қуйидаги теоремага асосланади.

Теорема. Агар, система Гамильтон оператори \hat{H} нинг энг кичик хусусий қиймати E_1 ва бу ҳолатнинг аниқ тўлқин функцияси Ψ_1 бўлса, у ҳолда ихтиёрий нормаланган Ψ функция учун қуйидаги муносабат бажарилади.

$$\bar{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 d\tau = E_1 \quad (8.1)$$

Ҳақиқатан ҳам ихтиёрий функция ψ ихтиёрий эрмит операторининг (масалан \hat{H} операторининг) ортонормаланган хусусий функциялари бўйича қатор кўринишида ифодаланиши мумкин.

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i \quad (8.2)$$

Агар, у нормаланган бўлса, у ҳолда

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_i c_i^* c_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1$$

ёки

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 = 1 \quad (8.3)$$

(8.1) га ψ нинг қатор кўринишидаги (8.2) ифодасини қўйиб қуйидагини оламиз.

$$\bar{E} = \sum_{i,j=1}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i E_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 E_i \quad (8.4)$$

(8.3) тенгламининг иккала қисмини E_1 га кўпайтириб ва олинган тенгламани (8.4) дан айириб қуйидагини оламиз.

$$\bar{E} - E_1 = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 (E_i - E_1) \quad (8.5)$$

c_i^2 доим мусбат ёки нолга тенг бўлганлиги ҳамда теореманинг шартига кўра E_1 , \hat{H} операторининг энг кичик хусусий қиймати яъни $E_i \geq E_1$ бўлганлиги учун $\bar{E} \geq E_1$ бўлади. Бундан эса ўз навбатида

$$\bar{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq E_1 \quad (8.6)$$

эканлиги келиб чиқади.

(8.1) га қўйиладиган тақрибий функция одатда синов тўлқин функцияси деб аталади. Синов тўлқин функцияси ҳақиқийсига қанча яқин бўлса бу синов функцияси орқали олинган энергиянинг қиймати ҳам ҳақиқийсига шунча яқин бўлади. Синов функциясини кўпроқ "эгиловчанликка" мойил қилиш учун унга номаълум вариацияланувчи c_1, c_2, \dots, c_n параметрларни киритиш жуда

кулайдир. Бу параметрларнинг қийматлари қуйидаги шартдан топилади.

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (8.7)$$

1.8.2. РИТЦНИНГ ВАРИАЦИЯЛАШ УСУЛИ

Ритцнинг вариациялаш усулида Ψ синов тўлқин функцияси мустақил функцияларнинг чизиқли комбинацияси кўринишида олинади.

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i \quad (8.8)$$

бу ерда c_1, c_2, \dots, c_n -лар вариацияланувчи (ўзгартириш мумкин бўлган) катталиклар. Функциянинг бу ифодасини (8.1) кўринишдаги энергиянинг формуласига қўйиб ва Ψ ни нормаланмаган деб ҳисоблаб қуйидагини оламиз.

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (8.9)$$

бу ерда $H_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j d\tau$ Гамильтон операторининг матрица элементлари, $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$ эса функциялар қопланиш интегралларининг матрицалари. (8.9) ни бошқача кўринишда ёзамиз

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} - E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 0 \quad (8.10)$$

(8.7) билан ифодаланган тенглама (8.9) каби энергиянинг минимал қийматга эга бўлиш шарти ҳисобланади. (8.10) ни c_i^* бўйича дифференциаллаб қуйидагини оламиз.

$$-\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} = \sum_j c_j H_{ij} = 0 \quad (8.11)$$

(8.7) шартга кўра қуйидагини оламиз

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 0 \quad (8.12)$$

ва (8.11) қуйидаги тенгламалар системасига айланади.

$$\sum_j^n c_j H_j - E \sum_j^n c_j S_j = 0 \quad (8.13)$$

бу ифодани бошқача қулай кўринишда ҳам ёзиш мумкин

$$\sum_{j=1}^n c_j (H_j - ES_j) = 0 \quad (8.14)$$

(8.11) кўринишдаги бир жинсли чизиқли тенгламалар системаси унинг детерминанти нолга тенг бўлса нолдан фарқли ечимга эга бўлади, яъни

$$|H_{ij} - EH_{ij}| = 0 \quad (8.15)$$

Бу тенгламага секуляр ёки асрий тенглама дейилади. Бу тенгламани ечиш орқали унинг n та E_1, E_2, \dots, E_n илдизлари топилади. Энг кичкина E_1 асосий ҳолатнинг энергиясига қолган илдизлари эса қўзғалган ҳолатларнинг энергияларига тўғри келади.

Асосий ҳолатнинг тўлқин функциясини топиш учун (8.15) тенгламанинг энг кичкина илдизини (8.14) тенгламалар системасига қўйиб c_i коэффициентларни аниқлаш керак. Қўзғалган ҳолатларнинг тўлқин функциялари ҳам худди шунга ўхшаш амаллар орқали топилади.

1.8.3. ҚЎЗҒАЛИШ НАЗАРИЯСИ

Қўзғалиш назарияси квант механикасининг иккинчи энг муҳим тақрибий усули ҳисобланади. Стационар ҳолатлар учун Шредингер тенгламасини ечамиз.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (8.16)$$

Агар \hat{H} операторини икки операторнинг йиғиндиси сифатида ифодаласак

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (8.17)$$

бўлади. $\hat{H}^{(0)}$ учун масала тўласинча ечилган яъни,

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (8.18)$$

тенгламанинг $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots$ хусусий функциялари ва E_1, E_2, \dots, E_n хусусий қийматлари маълум ва $\lambda \hat{H}^{(1)}$ оператори \hat{H} оператори учун кичик қўзғатувчи бўлса бу ҳолда қўзғалиш назарияси Шредингер

тенгламасини ечишнинг энг самарали усули ҳисобланади. (8.16)
 тенгламани қуйидаги кўринишда ёзамиз

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}) \psi_n = E_n \psi_n \quad (8.19)$$

E_i^0 ($i=1, 2, \dots$) қаторда бир хил қийматлар йўқ деб ҳисоблаймиз яъни ҳолатлар вырожденный эмас. Тенгламада ψ_n ва E_n лар λ нинг функцияси бўлганликлари учун уларни қуйидаги кўринишдаги қаторга ёйиш мумкин.

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots, \quad (8.20)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (8.21)$$

(8.20) ва (8.21) ларни (8.19) га қўйиб қуйидагини оламиз.

$$\begin{aligned} & \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} + \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (\hat{H}^{(1)} \psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)}) + \dots = \\ & = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)}) + \dots \end{aligned} \quad (8.22)$$

Бу тенглама ҳар хил λ ларда қаноатланарли ечимга эга бўлиши учун бир хил даражали λ нинг олдида турган коэффицентлар тенгламанинг иккала томонида ҳам тенг бўлиши керак.

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}; \quad (8.23)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} - \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)}; \quad (8.24)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(1)}; \quad (8.25)$$

(8.23) тенгламани мавзунинг бошида ечимга эга деб ҳисоблаганмиз чунки, у оддий ечилади. (8.24) тенгламани ечиш учун $\psi_n^{(1)}$ функцияни ортонормаланган функцияларнинг тўлиқ системаси бўйича қаторга ёямиз.

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^{(0)} \quad (8.26)$$

(8.26) ни (8.24) га қўйиб олинган тенгламанинг ҳар иккала томонини чапдан $\psi_n^{(0)*}$ га кўпайтирамиз ва интеграллаб қуйидагини оламиз.

$$0 = E_n^{(1)} - \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} d\tau \quad (8.27)$$

Шундай қилиб, биз биринчи тартибли кўзғалиш энергиясини олдик.

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} d\tau \quad (8.28)$$

Худди шундай ўрнига қўйиш ва $\psi_m^{(0)*}$ га кўпайтириш орқали c_m ($m \neq n$) коэффициентларни ҳам аниқлаш мумкин.

$$c_m = \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (8.29)$$

c_n коэффициентни ψ_n функцияни нормалаштириш шартидан жуда осон топиш мумкин. Бу шарт $c_n = 0$ ни беради ва демак $\psi_n^{(1)}$ функция қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (8.30)$$

(8.25) тенгламадаги $\psi_n^{(2)}$ функцияни ҳам (8.26) каби қаторга ёйиб ва юқоридагига ўхшаш амалларни (8.27, 8.28, 8.29) бажариб, энергия ва тўлқин функциясига иккинчи тартибли тузатишларни ҳам киритиш мумкин. Биринчи ва иккинчи тартибли тузатишлардан кейин E_n ва ψ_n қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 \sum_{m(\neq n)} \frac{H_{nm}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots, \quad (8.31)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m(\neq n)} \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \lambda^2 \sum_{k(\neq n)} \left[\sum_{m(\neq n)} \frac{H_{km}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H_{kn}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] \psi_k^{(0)} + \lambda^3 (\dots) + \dots \quad (8.32)$$

Қайси ҳолларда (шартларда) қўзғалиш назариясини қўллаш кераклиги (8.30) тенгламадан кўриниб турибди.

$$|H_{mn}^{(1)}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \quad (8.33)$$

яъни $\hat{H}^{(1)}$ операторнинг матрица элементлари қўзғалмаган сатҳлар орасидаги энергиялар фарқига қараганда жуда кичик бўлиши керак.

1.8.4. ГЕЛИЙ АТОМИ. ҒАЛАЁНЛАНИШ НАЗАРИЯСИНИ ГЕЛИЙ АТОМИГА ҚЎЛЛАШ. АСОСИЙ ҲОЛАТ.

Водород атомини қарашда олинган натижалар кўп электронли атомларни ўрганишда асос бўлиб хизмат қилади. Кўп электронли атомлар учун Шредингер тенгламасини фақат тақрибий усуллар

орқали ечиш мумкин (ўзгарувчилар ажралмагани учун тенгламани аниқ ечимини топиш мумкин эмас). Ғалаёнланиш назарияси шундай усуллардан биридир.

Бу назария биринчи марта кўп осмон жисмларини механик ҳаракати ўрганилган тадқиқотларда пайдо бўлди. Масалан, Қуёш-Ер-Венера системаси учун бунга ўхшаш масалани ечишда қуйидагича йўл тутилади. Олдин, Қуёш-Ер ва Қуёш-Венера ҳаракатлари алоҳида-алоҳида қаралиб тегишли масалалар аниқ ечилади, кейин эса олинган ечимларга Ер-Венера ҳаракатини анча кучсиз тойилтирувчи (ғалаёнловчи) таъсири қўшилади ва масала учта жисм учун ечилади. Ер ва Венера ўртасидаги ўзаро таъсир ҳисобга олинмаганда, уларни Қуёш атрофидаги ўз орбиталари бўйлаб қилаётган ҳаракатларига бу иккала планета орасидаги ўзаро таъсир кучи ҳисобга олинса, планеталар ўз орбиталаридан тойилади.

Бунга ўхшаш ёндошишни квант механикасида ҳам қўллаш мумкин.

Атомда биттадан кўп электрон бўлган ҳолга тегишли масалани ечишда, масалан, иккита электрони бўлган гелий атоми учун, ҳамма асосий қийинчиликлар учрайди.

Гелий атоми - кўп электронли энг оддий системадир. Шунинг учун, бу атом учун тақрибий ҳисобларни жуда юқори даражага етказиш мумкин, бундан ташқари унинг мисолида ҳамма кўп электронли системаларга тааллуқли бўлган қатор қонуниятларни кузатиш мумкин.

Гелий атоми учун Гамильтон оператори қуйидаги кўринишга эга

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{h}_{1,2} \quad (8.34)$$

бу ерда

$$\hat{H}_{1(2)} = \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$$

бир электронли гамильтониан, r_i - ядродан i - электронгача бўлган масофа ($i = 1$ ёки 2 қийматларни қабул қилади).

$$\hat{h}_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}} \quad 1 \text{ ва } 2 \text{ электронлар орасидаги ўзаро таъсирнинг}$$

потенциал энергияси, $r_{1,2}$ - 1 ва 2 электронлар орасидаги масофа.

Нол яқинлашишда электронлар орасидаги ўзаро таъсир ҳисобга олинмайди, яъни Гамильтон операторидаги $\hat{h}_{1,2}$ ҳад тушириб қолдирилади. Агар тўлиқ тўлқин функциясини (ψ^0) бир электронли тўлқин функцияларини (ψ_1^0 ва ψ_2^0) кўпайтмаси кўринишида олсак Шредингер тенгламасидаги ўзгарувчиларни осонгина ажратиш мумкин ва нол яқинлашишда He атомини энергияси учун

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0 \quad (8.35)$$

ни оламиз. Шундай қилиб, ҳар бир электрон учун масала водородга ўхшаш атом (He^+ иони) учун тузилган масалага ўхшаш бўлади.

Шунинг учун $E = -\frac{Z^2}{2n^2}$ га кўра

$$E_1^0 = E_2^0 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (8.36)$$

ни оламиз. (Бу ерда ва бундан кейин энергия атом бирликларида берилади). Ҳозирча гелий атомини асосий ҳолатини қараш билан ($n=1$) чекланамиз. He атомининг асосий ҳолати учун (8.35) ва (8.36) га кўра

$$E^0 = -Z^2 \quad (8.37)$$

бўлади. Ғалаёнлаш таъсири $\hat{h}_{1,2}$ ни ҳисобга олсак, у, нол яқинлашишни энергиясига (E^0) E^* тузатишни беради (биринчи яқинлашиш)

$$E^* = \int \psi^0 \hat{h}_{1,2} \psi^0 dv \quad (8.38)$$

$\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$ бўлгани учун (8.38) қуйидаги кўринишни олади

$$E^* = \int |\psi_1^0|^2 |\psi_2^0|^2 \frac{e^2}{r_{1,2}} dv = \int \frac{e |\psi_1^0|^2 e |\psi_2^0|^2}{r_{1,2}} dv \quad (8.39)$$

$|\psi_1^0|^2$ ва $|\psi_2^0|^2$ катталиклар биринчи ва иккинчи электронларни топиш эҳтимолиятини зичлиги, $e |\psi_1^0|^2$ ва $e |\psi_2^0|^2$ лар эса тегишли электрон булутларининг зичликлари. Шундай қилиб, энергияга киритилаётган тузатиш E^* қуйидаги аниқ физикавий маънога эга. Бу, иккита электрон булутини ўртасидаги кулон итаришишни бутун ҳажм бўйича олинган ўртачасидир.

$$K = \int \frac{|\psi_1^0|^2 |\psi_2^0|^2}{r_{1,2}} dv \quad (8.40)$$

Бунга кулон интегралли дейилади.

Гелий атомини асосий ҳолати ($1s$) учун водородга ўхшаш атом функцияси қуйидаги кўринишга эга.

$$\psi_{1s}^0 = Ne^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (8.41)$$

бу ерда N - нормаловчи кўпайтувчи.

(8.41) кўринишдаги функция орқали E^* ни ҳисоблаб қуйидагини оламиз.

$$E^* = \frac{5}{8}Z \quad (8.42)$$

Шундай қилиб, гелий атомини асосий ҳолати учун E^* тузатишни ҳисобга олгандаги энергия қуйидагига тенг

$$E = E^0 + E^* \quad (8.43)$$

E^0 ни қийматини (8.37) дан, E^* никини (8.42) дан олиб (8.43) га қўйсак

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad (8.44)$$

ни оламиз. Гелий атоми учун $Z=2$ ва энергияни ҳисобланган қиймати $E = -2,75$ а.б.э. тенг. Биринчи ва иккинчи ионлаш потенциалларини йиғиндиси сифатида олинган энергиянинг тажрибада ўлчанган қиймати $-2,90$ а.б.э. тенг. Гелийга ўхшаш системалар (Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} ва ҳоказо) учун Z ни катталашини ҳисобига энергияни ҳисобланган ва тажрибада топилган қийматлари бир-бирига гелийникига қараганда яқиндир. Ядрони заряди қанча катта бўлса, электронлар билан ядро орасидаги ўзаро таъсирни потенциал энергияси $\left(\frac{Ze^2}{r_i}\right)$ шунча катта бўлади, ва шунини

ҳисобига ғалаёнланиш назариясини қўллаш учун қўйиладиган асосий талаб яхшироқ бажарилади. Бу талабга кўра ғалаёнлайдиган (тойилтирадиган) таъсир асосий таъсирларга қараганда кучсиз бўлиши керак.

$$\left[\frac{Ze^2}{r_i} \gg \frac{e^2}{r_{12}} \right]$$

1.8.5. ВАРИАЦИЯЛАШ ҚОИДАСINI ВОДОРОДГА ЎХШАШ АТОМЛАР УЧУН ҚЎЛЛАШ

Назария ва тажриба орасидаги фарқни яхшилаш учун тойилиш назариясини иккинчи ва кейинги яқинлашишларидан фойдаланиш мумкин. Ҳисоблашларни мураккаблашуви натижасида ундан унумли фойдаланиш бирмунча қийинлашади. Бошқа мумкин бўлган йўл, тўлқин функцияларини "яхшилаш" ҳисобига биринчи яқинлашишда олинган E^* тузатишни яхшилашдир. Физикавий сезги (интуиция) асосида тўлқин функциясини бу масала учун янаям мослаш мумкин, бу одатда, вариациялаш қоидадан (принципидан) фойдаланиб ҳал қилинади. Бу қоидага кўра тўлқин функциясига қатор параметрлар (a, b, c, \dots) киритилиб уларни танлаш (вариациялаш) орқали шу функциялар $\psi(a, b, c \dots)$ яхшиланади ва уларнинг ёрдамида системанинг энергиялари ҳисобланса, уларнинг ичида қиймати энг кичик бўлгани (E_{\min}) шу системани ҳақиқий энергиясига (E_{haqiq}) энг яқини бўлади. Агар, $\psi(a, b, c \dots)$ яхши танланса $E_{\min} = E_{\text{haqiq}}$ бўлади ва бошқа ҳамма ҳолларда $E_{\min} > E_{\text{haqiq}}$ ўринли бўлади. Доимий a, b, c, \dots параметрларни аниқлашда функцияни экстремум қийматларини топиш шартидан фойдаланилади, яъни

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_{b,c,\dots} = 0; \left(\frac{\partial E}{\partial b}\right)_{a,c,\dots} = 0$$

Вариациялаш қоидасини қўлланилишини аниқ ечими маълум бўлган водородга ўхшаш атом мисолида кўрсатиш қулайдир. Водород атомини асосий ҳолати учун синов тўлқин функцияси сифатида қуйидагини оламиз.

$$\psi_{1s}(c) = Ne^{-cr} \quad (8.45)$$

бу ерда c - номаълум вариацияланувчи катталиқ (параметр).

$$\bar{U} = \int |\psi|^2 \left(-\frac{Ze^2}{r}\right) dv = -Ze^2 \alpha = -\frac{Ze^2}{a_0} = -Z^2 \text{ а.б.э.}$$

ва

$$\bar{T} = \int \psi^* \hat{T} \psi dv = \frac{\alpha^2 a_0 e^2}{2} = \frac{Z^2 e^2}{2a_0} = +\frac{Z^2}{2} \text{ а.б.э.}$$

(бу ерда $\alpha = \frac{Z}{a_0} = \frac{1}{r_{\max}^{1s}}$)

Формуладаги α ни c га алмаштириб тўлиқ энергия учун қуйидагини оламиз.

$$E(c) = \bar{U}(c) + \bar{T}(c) = -Ze^2 c + \frac{c^2 a_0 e^2}{2} \quad (8.46)$$

$$\frac{dE}{dc} = 0 \text{ шартидан } c_{\min} = \frac{Z}{a_0} \quad (8.47)$$

эканлигини топамиз.

Шундай қилиб, $\psi_{1s}(c) = Ne^{-\frac{Z}{a_0} r}$, бу эса ψ_{1s} учун юқорида олинган (8.41) аниқ ечимга тўласинча мос келади.

$$E(c)_{\min} = -Ze^2 \frac{Z}{a_0} + \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \frac{a_0 e^2}{2} = -\frac{Z^2 e^2}{2 a_0} \quad (8.48)$$

ёки энергиянинг атом бирликларида $E(c)_{\min} = -\frac{Z^2}{2}$ бу эса, водородга

ўхшаш атомнинг асосий ҳолати учун олинган энергияни $E_0 = -\frac{Z^2}{2}$ ифодаси билан мос тушади. a_0 доимий сон бўлгани учун c ни ўзгартириш амалда тўлқин функцияни даражаси Z ни ўзгартириш деганидир. Z ни ўзгарувчи қийматини \tilde{Z} билан белгилаб (8.46) ва (8.47) дан қуйидагини оламиз.

$$E(\tilde{Z}) = -Z\tilde{Z} + \frac{\tilde{Z}^2}{2} \text{ а.б.э.} \quad (8.49)$$

Вариациялаш қоидасини гелий атомига татбиқ қилганда (8.49) натижа жуда фойдалидир. $E = E^0 + E^*$ ва $E_0 = E_1^0 + E_2^0$ га мувофиқ гелий атомини асосий ҳолати учун тўлиқ энергия (E_{He}) водородга ўхшаш атомни иккиланган энергияси билан $E^* = \frac{5}{8}\tilde{Z}$ тузатишни йиғиндисига тенгдир, яъни

$$E_{He}(\tilde{Z}) = 2E_H(\tilde{Z}) + E^* = -2Z\tilde{Z} + \tilde{Z}^2 + \frac{5}{8}\tilde{Z} \quad (8.50)$$

Функция ҳосиласини нолга тенг бўлиш $\frac{\partial E_{He}}{\partial \tilde{Z}} = 0$, шартидан \tilde{Z}_{\min} ни осонгина топиш мумкин.

$$\tilde{Z}_{\min} = Z_{\text{эфф}} = Z - 5/16 \quad (8.51)$$

\tilde{Z}_{\min} ни бу қийматини (8.50) га қўйиб тўлиқ энергия учун қуйидагини оламиз.

$$E_{1s}(He) = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \quad (8.52)$$

$Z = 2$ да $E_{1s}(He) = -2 \cdot 85$ а.б.э. бўлади. Бу қиймат тажрибада топилган натижага жуда яқиндир (-2,90 а.б.э.)

1.8.6. ЭКРАНЛАНИШ

Вариациялаш усули юқорида қаралган ҳолда, физикавий нуқтаи-назардан осонгина талқин қилиш мумкин бўлган натижага олиб келади. Юқоридаги (8,51) формуладан кўриниб турибдики. электронлардан бири иккинчисини ядродан қисман "экрaнлаб" туради ва бунинг натижасида электронлар ядрога кучсиз тортилади; бу нарса гелий атоми зарядини 2 дан $Z_{\text{эфф}} = 1\frac{11}{16}$ гача камайганга ўхшаб кўринишида ўз ифодасини топмоқда.

Агар, гелийни иккала электрони эквивалент ва ўхшаш орбиталларда жойлашган бўлса қандай қилиб экрaнланганлик амалга ошади? Бу ҳодиса, электрон булутини ёйилганлиги (размытость) ҳисобига амалга ошади, бир электрон булутини маълум қисми иккинчисини ядродан доим "пана қилиб" тўсиб туради. Буни қуйидагича аниқ тасаввур қилиш мумкин. Электронлар бир-биридан мустақил ҳаракат қилишади. Зичлик эҳтимолиятини тақсимланиши шуни кўрсатадики, электронни ядрога яқин жойда учратишни (топишни) доимо нолдан фарқли эҳтимолияти бор. Шундай қилиб, вақтни маълум бир лаҳзасида "биринчи" электрон ядро билан "иккинчи" электрон оралиғида бўлади ва уни ядродан экрaнлаб туради, кейинроқ эса улар ўз ўринларини алмаштиришади.

$$\sigma = Z - Z_{\text{эфф}} \quad (8.53)$$

га экранлаш доимийси дейилади. Гелий атоми учун $\sigma = 5/16 = 0,3125$. Агар, бир электрон доим ядродан узоқ масофада, иккинчиси эса яқин масофада ҳаракат қилишса $\sigma \cong 1$ бўлади, ва бундай ҳолат, масалан, Li атоми учун кузатилади. Бу атомда иккита 1s-электрон учинчи 2s-электронга қараганда ядрога яқинроқ жойлашган ва шунинг учун уни самарали экранлаб туришади. Бундай ҳолда учинчи электрон (2s) бир зарядли Li^+ ионини майдонида ҳаракат қилади. Шундай қилиб, бир электронни иккинчи электронга таъсири фақат, улар орасидаги кулон итаришишига сабаб бўлибгина қолмай, балки, ҳар бир электрон иккинчисини ядро билан таъсирига, ҳамда бунинг натижасида унинг кинетик энергиясини ўзгартиришига ҳам олиб келади. Шунини таъкидлаш лозимки, айнан кинетик энергия \tilde{Z} ни ўзгаришига (бошқача қилиб айтганда, тўлқин функциясини ўзгаришига) жуда сезгирдир, у \tilde{Z} ни квадратига боғлиқдир (потенциал энергия эса унга чизикли боғлиқ).

Бундан ташқари нол яқинлашишда гелий атоми учун вириал теоремаси водородга ўхшаш атомлар учун бажарилгани каби бажарилади, унга кўра $\bar{U} = -2Z^2$, $\bar{T} = Z^2$ дир. (буларни $\bar{U} = -Z^2$ а.б.э ва $\bar{T} = \frac{Z^2}{2}$ лар билан солиштиринг). Тойилиш назариясини биринчи яқинлашишида электронларни ўзаро итаришишини ҳисобга оладиган $\varepsilon = \frac{5}{8}Z$ тузатиш аслида потенциал энергияга тузатиш эди ва шунини учун

$$|\bar{U}| = \left| -2Z^2 + \frac{5}{8}Z \right| < |2\bar{T}| = |2Z^2|, \quad \text{шунга мувофиқ } |E| \neq |\bar{T}|, \quad \text{вириал}$$

теоремаси бажарилмайди.

Тўлқин функциясини вариациялаш принципи асосида яхшилаш, нафақат $E_{1s}(He)$ учун натижани яхшилашга, балки вириал теоремаси талабини бажарилишига ҳам олиб келади.

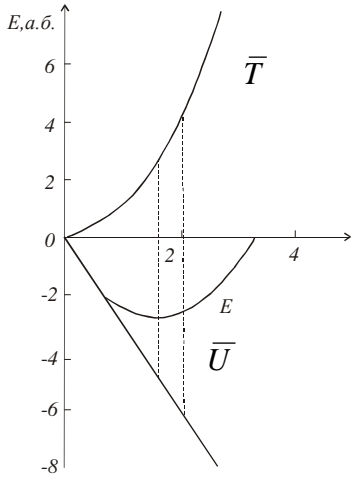
Ҳақиқатан ҳам (8.52) га кўра

$$\bar{T} = +Z_{\text{эф}}^2 = \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} = -E$$

Бу натижани чизма кўринишида тақдим қилиш фойдалидир. (8.50) да Z ўрнига $Z=2$ ни қўйиб ҳамда \tilde{Z} ли ҳадларни ихчамлаб қўйидагини оламиз.

$$E_{He}(\tilde{Z}) = \tilde{Z}^2 - 3,375\tilde{Z} \quad (8.54)$$

бу ерда биринчи ҳад кинетик, иккинчи ҳад эса потенциал энергияга мос келади (тегишлидир). Тўлиқ энергия $E_{He}(\tilde{Z})$ ва уни ташкил этувчилари $\bar{T}(\tilde{Z})$, $\bar{U}(\tilde{Z}) = -3,375\tilde{Z}$ ни график тасвири қуйидаги суратда келтирилган (8.1 - расм).



8.1 - расм. Гелий атоми учун тўлиқ (E), кинетик (\bar{T}) ва потенциал (\bar{U}) энергияларни \tilde{Z} параметрга боғлиқлиги.

Расмдан кўриниб турибдики, $E(\tilde{Z})$ минимум орқали ўтади. $E(\tilde{Z})_{\min}$ энергия вариациялаш қоидасига кўра $E_{\text{ҳақиқий}}$ га жуда яқиндир. $\tilde{Z} = \tilde{Z}_{\min} = 1\frac{11}{16}$ да $|E| = \frac{1}{2}|\bar{U}| = |\bar{T}|$ вириал теоремаси бажарилади. $\tilde{Z} = Z = 2$ да эса (бу тўлқин функцияси "яхшиланмаган" ҳолга тегишлидир) вириал теоремаси бажарилмайди.

Бу йўл нисбатан мураккаблигига қарамасдан (тойилиш назарияси ва вариациялаш қоидасидан фойдаланилади), олинадиган охирги натижа

$$E = -Z_{\text{эфф}}^2 = (Z - \sigma)^2 \quad (8.55)$$

экрланганлик ғоясини яққол тасаввур қилишга олиб келади. Электронлар ўртасидаги итаришиш ядрони эффектив зарядини камайишига, бу эса ядро билан ҳар бир электрон орасидаги таъсирни сусайишига сабаб бўлади.

1.8.7. ХАРТРИ-ФОК УСУЛИ (ЎЗИГА МУВОФИҚЛАШГАН МАЙДОН УСУЛИ)

Ҳозирги вақтда электронлараро ўзаро итаришишни ҳисобга олувчи тақрибий усуллар ичида энг кўп ишлатиладигани Хартри

томонидан таклиф қилинган ва рус физиги В.А.Фок томонидан Паули принципини ҳисобга олиб ривожлантирилган ўзига мувофиқлашган майдон (ЎММ) усулидир. Хартрини ЎММ усулида атомни тўлқин функцияси бир электронли тўлқин функцияларини кўпайтмаси кўринишида тузилади.

$$\psi = \kappa_1 \kappa_2 \dots \kappa_n \quad (8.56)$$

ЎММ усулида электронлараро итаришиш қуйидагича йўл тутиш орқали ҳисобга олинади: қаралаётган электронга қолган электронлар томонидан ҳосил қилинган майдонни таъсири, шундай V майдон билан алмаштириладики, бу майдон қолган ҳамма электронларни жойлари (координаталари) бўйича ўртачалаштирилган ва тақрибан уларни натижаловчи (йиғинди) таъсирига тенгдир. Бу майдонни қаралаётган электронга таъсири фақат шу электронни координатасига боғлиқдир. Бу эса Шредингер тенгламасида ўзгарувчиларни ажратиш имкониятини беради. Бу ҳолда бир электронли Шредингер тенгламаси

$$\Delta \kappa + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \kappa = 0$$

даги $U = -\frac{Ze^2}{r_j}$ ни

$$U = -\frac{Ze^2}{r_j} + V(r_j)$$

га алмаштириб уни ечиш мумкин бўлади. Электронлар ўртасидаги ўзаро таъсир энергиясини ўртачалаштириш одатдагидай, бешинчи постулатга кўра электронларни тўлқин функциялари орқали бажарилади. Дастлаб ўртачалаш учун водородга ўхшаш атомларни функциялари κ_j^0 дан фойдаланиш мумкин. Ҳамма электронларни ўртачалаштириш орқали олинган j -электронни потенциал энергияси $V(r_j)$ унинг ядро майдонидаги $(-Ze^2/r_j)$ потенциал энергиясига қўшилади. Шундай йўл билан олинган j -электронни ядро ва қолган электронлар майдонидаги потенциал энергиясини қиймати Шредингерни юқоридаги бир электронли тенгламасига қўйилади. Бу тенгламани ечими бошланғич тўлқин функциясига қараганда яхшироқ κ_j^1 бир электронли тўлқин функциясини беради. Кейин шу функция билан электронлараро таъсир энергиясини ўртачалаштириш такрорланади ва электронни янги потенциал

энергиясини қиймати билан Шредингер тенгламаси яна ечилади, ечиш натижасида κ_j'' тўлқин функцияси топилади. Бу функция билан ҳам юқоридаги жараён яна такрорланади, такрорлаш кейинги натижалар ўзидан олдингиси билан мос келгунча давом эттирилади. Яхши κ_j функцияси топишни бу усулига ўзига мослаш, U_j га эса j -электронни ўзига мосланган майдони дейилади. Атомни шундай усул билан топилган тўлқин функцияси, Хартри усулида, ҳар бир электронни ядро ва қолган ҳамма электронлар майдонида ҳаракатини ифодаловчи ўзига мосланган бир электронли тўлқин функцияларини кўпайтмасидан иборат бўлади (Хартри атом орбиталлари). Юқоридаги тенгламани ечиш орқали топилган хусусий қийматлар йиғиндиси атомни тўлиқ энергиясини беради.

$$E = \sum_{j=1}^N E_j \quad (8.57)$$

Хартри бўйича атомнинг тўлиқ тўлқин функцияси спин-орбиталларни кўпайтмаси кўринишида берилади ва у, Паули қондасини қаноатлантирмайди.

$$\Phi = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_n \quad (8.59)$$

ЎММ ни Фок томонидан ривожлантирилган усулида (Хартри-Фок усули) Паули пинципини ҳисобга олувчи функциялар ишлатилади. Масалан, икки электронли атом учун тўлқин функцияси куйидаги кўринишга эга бўлади;

$$\Phi = A \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) \\ \varphi_k(1) & \varphi_k(2) \end{vmatrix}$$

N -электронли атом учун эса

$$\Phi = A \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) & \dots & \varphi_i(N) \\ \varphi_k(1) & \varphi_k(2) & \dots & \varphi_k(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

Бу ерда A -нормаловчи кўпайтувчи $A = \frac{1}{\sqrt{N!}}$

Ҳар бир спин-орбитал $\varphi_i(q_i)$ фақат шу электронни координатасига боғлиқ бўлгани учун, уни ҳаракати бошқа электронларни координатларига боғлиқ эмас деб баён қилинади. Шунини учун, энг яхши Хартри-Фок функцияси ҳам электронлар корреляцияси яъни, бир-бирлари билан учрашмасликка ҳаракат

қилишини ҳисобга олмайди. Бунинг натижасида Хартри-Фок усули орқали ҳисобланган энергия $E_{x-\phi}$ атомни ҳақиқий энергиясидан корреляция энергияси деб аталувчи қийматга фарқ қилади.

1.8.8. ЭЛЕКТРОНЛАР КОРРЕЛЯЦИЯСИНИ ҲИСОБГА ОЛИШ

Ҳисоблашларни натижасини яхшилаш учун табиийки, бир электронли яқинлашишдан воз кечишга тўғри келади ($\psi = \kappa_1 \kappa_2$). Бу камчилик нимадан иборат?

Тўлқин функциясини физикавий талқинидан биринчи электронни топиш эҳтимолияти $|\kappa_1|^2$, иккинчисиники $|\kappa_2|^2$ ҳамда иккаласини бир вақтда топиш эҳтимоли $|\psi|^2$ га тенглиги келиб чиқади. $\psi = \kappa_1 \kappa_2$ бўлганлиги учун қуйидагини оламиз.

$$|\psi|^2 = |\kappa_1|^2 * |\kappa_2|^2 \quad (8.59)$$

Мураккаб ҳодисани ташкил этувчилари бир-бирига боғлиқ бўлмасдан содир бўлса, мураккаб ҳодисани ўзини содир бўлиш эҳтимолияти уни ташкил этувчиларини содир бўлиш эҳтимолиятларини кўпайтмасига тенг бўлади қачонки, бу ташкил этувчилар бир-бирига боғлиқ бўлмасдан содир бўлса. Масалан, соққа ташлаш ўйинида бир вақтда иккала тошни бир хил томони билан тушиш эҳтимоли $1/36$ га тенг, чунки соққаларни шу томони билан тушиши бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда содир бўлади. Исталган соққа ташланганда шу томон билан тушиш эҳтимоли $1/6$ га тенг.

Шундай қилиб, тўлиқ тўлқин функцияси ψ , $\kappa_1 \kappa_2$ кўпайтма кўринишида берилганда ҳар бир электронни ҳаракати иккинчисиникига боғлиқ эмас деб олинади. Бундай деб фараз қилиш ёмон бўлмагани учун ҳам, унга асосланган ҳисоблашлар етарли даражада яхши натижаларга олиб келди. Лекин, электронлар камдан-кам ҳолларда бир-бирига яқин келишини ҳисобга оладиган тузатиш киритилса уларни ўзаро кулон итаришиши камайиб бунинг натижасида тўлиқ энергия ҳам камайган бўлар эди. Агар, тўлқин функциясига электронлар орасидаги масофани очик кўринишда ўз ичига олган ҳад киритилса, юқорида айтилган тузатишни ҳисобга

олиш мумкин бўлади. Масалан, Хиллераас қуйидаги кўринишдаги функцияни танлади.

$$\psi = \kappa_1 \kappa_2 (1 - ar_{12}) = e^{-c(r_1 + r_2)} (1 - ar_{12}) \quad (8.60)$$

Бу ерда $c = Z/a_0$ бўлиб у, экранлашни, иккинчи вариациялаш параметри a эса электронларни бир-бирига яқин келмаслигини ҳисобга олади ($a=0$, бу тузатиш йўқ деганидир).

Хиллераасни ҳисоби қуйидаги натижаларни берди: $Z_{эфф} = 1,849$, $a = 0,364$. (8.60) кўринишдаги функция орқали ҳисобланган тўлиқ энергия $-2,891 a.б.э.$ га тенг бўлиб тажрибада топилганидан бор йўғи $0,3$ фоизга фарқ қилади. $r \cong r_{\max} = \frac{a_0}{Z} \cong 0,57, a_0 = r_1 = r_2$ (яъни, биринчи ва иккинчи электронлар ядродан бир хил масофада жойлашган) ҳолда тузатилган ва тузатилмаган тўлиқ функцияларини "ҳатти-ҳаракатлари"ни солиштирамиз.

$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ бўлгани учун $r_{12}^{\max} = r_1 + r_2 = 1,14a_0$ ва $r_{12}^{\min} = 0$ бўлади. Энди $r_{12}^{\min} = 0$ учун

$$\frac{|\psi|_{\text{тузатилган}}^2}{|\psi|_{\text{тузатилмаган}}^2} = 0,69 \quad (8.61)$$

ва $r_{12}^{\max} = 1,14a_0$ учун

$$\frac{|\psi|_{\text{тузатилган}}^2}{|\psi|_{\text{тузатилмаган}}^2} = 2,00 \text{ ларни оламиз.}$$

Шундай қилиб, тузатилган функция тузатилмаганига қараганда электронларни ўзаро яқин масофада бўлиш эҳтимоли камайганлигини ва аксинча, бир электронни иккинчисидан узоқроқ масофада бўлиш эҳтимоли кўпайганлигини акс эттиради. Бунинг натижасида электронлараро итаришиш озайиб системани тўлиқ энергияси камаяди. Электронлар ҳаракатидаги бундай синхронлик (азимутал тузатиш натижаси) шуни билдирадики, агар, бир электрон ядродан $0,57a_0$ масофада жойлашган бўлса, иккинчи электронни унинг ёнидан топиш эҳтимоли ядрони бошқа томонида худди шундай масофада топиш эҳтимолига қараганда тақрибан уч марта кам бўлади.

Параметрлар сони кўп бўлганда корреляцияни ҳисобга олиш ($b(r_1 - r_2)^2$ ҳад электронларни бир вақтда ядродан бир хил масофа узоқликда туришга интилкасликларини яъни, радиал корреляцияни

ҳисобга олади) асосий ҳолатдаги гелий атомини энергиясини тажрибада топилган қиймати билан (ҳатто ундан ҳам аниқроқ) мос келувчи қийматини ҳисоблашга имкон беради. Водород атомини шарофати билан (ва унга ўхшаш системалар туфайли) атом системалари учун Шредингер тенгламасини тўғрилигини "текшириб кўриш"га муяссар бўлинди. Гелий атоми (гелийга ўхшаш системалар) учун қўлланилган бу ёндошишни нафақат бир электронли муаммолар учун балки, электронлар орасидаги ўзаро таъсир албатта ҳисобга олиниши керак бўлган ва шуни учун ҳисоблашни тақрибий усуллари тақозо қиладиган системалар учун ҳам қўллаш мумкин.

Гелий атоми ва Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} катионлари учун электронлар корреляциясини ҳисобга олиш, олинган натижаларни ойдинлаштиришга сабаб бўлган бўлса, H^- иони учун (бу ҳам гелийга ўхшаш) эса у ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлди. Корреляция ҳисобга олинмай қилинган ҳисоблашларда ионлаш энергиясининг қиймати доимо манфий бўлган, шунга кўра, бу анион турғун эмас деб ҳисобланган. Корреляцияни ҳисобга олиш Хиллераасга ионлаш энергиясини мусбат қийматини олишга ва шунга асосланиб бу ионни турғун заррача эканини исботлашга имкон берди. Бу ионда ядрони заряди +1 га тенг ва шу сабабли электронларни ядро билан ўзаро таъсири гелийдагига қараганда анча бўшашган (Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} ... лардагига қараганда янаям кучсиз). Шунинг учун, электронлараро итаришиш катта рол ўйнайди ва уни корреляция ҳисобига камайиши электронлар ҳаракатида жуда муҳимдир. Шундай қилиб, электронлар ядрога қанча кучсиз боғланган бўлса, уларни ўзаро таъсирида корреляцияни аҳамияти шунча кучлидир, шунинг учун, уларни ҳаракатидаги мувофиқликни ҳисобга олиш жуда муҳимдир.

1.8.9. ГЕЛИЙ АТОМИНИНГ ҚЎЗҒАЛГАН ҲОЛАТЛАРИ. АЗИМУТАЛ КВАНТ СОНИ БЎЙИЧА ВЫРОЖДЕНИЯНИ ОЛИНИШИ

Гелий атомининг электронларидан бири $n=2$ ҳолатда (2s ёки 2p) иккинчиси эса асосий ҳолатда (1s) турган, қўзғалган ҳолатини

қараймиз. Нол яқинлашишда гелий атомини энергияси (E^0) юқоридагига ўхшаш

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0$$

формула билан ҳисобланади, масалан;

$$\begin{aligned} E_{He}^0(1s2s) &= E_{He}^0(1s) + E_{He}^0(2s) \\ E_{He}^0(1s2p) &= E_{He}^0(1s) + E_{He}^0(2p) \end{aligned} \quad (8.62)$$

Водородга ўхшаш атом учун $E(2s) = E(2p)$ бўлгани учун нол яқинлашишда $E_{He}^0(2s) = E_{He}^0(2p)$ бўлади, яъни ҳар хил l га эга бўлган сатҳлар вырожденныйлигича қолади.

Электронлараро итаришишни ҳисобга олувчи тойилиш назариясини биринчи яқинлашиши орқали қилинган ҳисоб кулон интеграллари учун қуйидаги сонли қийматларни беради.

$$\begin{aligned} K_{2s} &= \int \frac{|\kappa_{1s}|^2 |\kappa_{2s}|^2}{r_{12}} dv = 0,420 \\ K_{2p} &= \int \frac{|\kappa_{1s}|^2 |\kappa_{2p}|^2}{r_{12}} dv = 0,486 \end{aligned} \quad (8.63)$$

Бу натижалар қуйидагилар тўғрисида маълумот беради. Биринчидан, K_{2s} ва K_{2p} лар $K_{1s} = 1,25$ дан ($\varepsilon = \frac{5}{8}Z$ га кўра $Z = 2$ бўлганда) анчагина кичик, яъни электронлар ҳар хил орбиталларда ($2s$ ва $1s$, $2p$ ва $1s$) турган вақтда улар орасидаги кулон итаришиш бир орбиталда турганига қараганда анча камаяди.

Иккинчидан, $K_{2s} < K_{2p}$ ва бунинг натижасида E_{2s} сатҳ E_{2p} га кўра чуқурроқ жойлашган (кулон интеграллари тўлиқ энергияга мусбат улуш қўшади) бўлади, яъни тойилиш l бўйича вырождениени йўқотади. Ҳамма кўп электронли атомларда энергия нафақат бош квант соннинг (n) балки, орбитал квант соннинг (l) ҳам функциясига айланади, n -нинг бир хил қийматларида l ни қиймати кичик бўлган сатҳлар минимал энергияга эга бўлади [юқорида кўрилган ҳолда $n = 2$ ва $E_{2s}(l=0) < E_{2p}(l=1)$]. Бу натижа экранланиш ҳақидаги тасаввурлар орқали тушунтирилиши мумкин. Ядрога яқин жойлашган электрон (электронлар, бу ерда $1s$) узоқроқ жойлашган электронларни (бу ерда $2s$ ва $2p$) ядродан экранлаб (тўсиб) туради. Чуқурроқ сингувчи ташқи орбиталларда жойлашган электронлар ($2s$ ва $2p$ га қараганда кўпроқ сингади) кам экранланади (тўсилади),

ядрога осон ва яқинроқ сингади, кучлироқ тортилади ва бу эса ўз навбатида энергияни камайишига олиб келади. Орбиталларни сингиш даражаси l квант сонига боғлиқдир, l қанча кичик бўлса орбитал шунча кўп сингади. Бу ҳол l ни кўпайиши билан энергияни ошишига олиб келади (берилган ўзгармас n да). Водород атомида фақат битта электрон бўлгани учун экранланиш эффекти йўқ (чунки, электронлараро итаришиш йўқ) ва шу сабабли l ли ҳар хил бўлган сатҳлар вырожденныйдир. Водород атомининг биринчи қўзғалган ҳолатига ($n=2$) битта терм мос келади, гелий атомида эса l бўйича вырождения олинганлиги ҳисобига $2s$ ва $2p$ орбиталларга мос келувчи иккита энергетик сатҳ кузатилиши керак.

1.8.10. ЭНЕРГЕТИК САТҲЛАРНИНГ АЖРАЛИШИ

Лекин, тажриба шуни кўрсатадики, биринчи қўзғалган ҳолатга иккита эмас балки, тўртта сатҳ мос келади. Бундай "иккиланиш" гелий атомини юқори қўзғалган ҳолатлари учун ҳам кузатилади. Бунинг сабаби нимада?

Буни аниқлаш учун электронлараро итаришиш энергиясини ҳисоблашда ишлатиладиган тўлқин функцияларини синчиклаб қараш керак. Асосий ҳолат учун (электронлар корреляцияси ҳисобга олинмаганда) бу функция бир электронли тўлқин функцияларини кўпайтмасидан иборат эди $(1s)_1(1s)_2$ (1 ва 2-электронларни "номерлари"). Бу ерда 1 ва 2 электронларнинг ўрнини алмаштириш ҳеч нимани ўзгартрмайди, чунки иккала электрон ҳам ўзаро эквивалент ва иккаласи ҳам $1s$ орбиталда жойлашгандир. Қўзғалган $2s$ ҳолатлар учун $\psi_I = (1s)_1(2s)_2$ функциядан ташқари $\psi_{II} = (1s)_2(2s)_1$ функцияни ҳам ишлатиш мумкин, яъни бу ҳолда 1-электрон қўзғалган ҳолатда 2-чиси эса асосий ҳолатдадир. Бир электронни иккинчисидан фарқлайдиган бирон бир физикавий "белги" йўқ, ҳамма электронлар айнан ўхшашдир (улар бир хил массага, зарядга ва ҳ. эга). Шунинг учун, ψ_{II} функцияси ҳам худди ψ_I га ўхшаб Шредингер тенгламасини яхши ечими бўлади. Суперпозиция қоидасига кўра агар, ψ_I ва ψ_{II} функциялар Шредингер тенгламасини ечими бўлса, у ҳолда, буларни ихтиёрий

чизиқли комбинациясидан тузилган функция ҳам Шредингер тенгламасини қаноатлантиради.

$$\psi = c_I \psi_I + c_{II} \psi_{II} \quad (8.64)$$

Бу ерда c_I ва c_{II} коэффициентлар ψ_I ва ψ_{II} функцияларни тўлиқ функция ψ га қўшган "улуш" ларини акс эттиради.

Тойилиш назариясида (8.64) кўринишдаги функциялардан фойдаланиш c_I ва c_{II} коэффициентлар учун қуйидаги тенгламалар системасига олиб келади.

$$\left. \begin{aligned} c_I(K - E^*) + c_{II}A &= 0 \\ c_I A + c_{II}(K - E^*) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8.65)$$

Бу ерда

$$\left. \begin{aligned} K &= \int \psi_I \hat{h}_{12} \psi_I dv = \int \psi_{II} \hat{h}_{12} \psi_{II} dv \quad (a) \\ A &= \int \psi_I \hat{h}_{12} \psi_{II} dv = \int \psi_{II} \hat{h}_{12} \psi_I dv \quad (\cdot) \end{aligned} \right\} \quad (8.66)$$

E^* -нол яқинлашиш энергиясига биринчи тартибли тузатиш. (8.65) тенгламалар c_I ва c_{II} коэффициентлар учун фақат шу ҳолда нолдан фарқли ечимларга эгаки қачонки унинг коэффициентларидан тузилган детерминант нолга тенг бўлса.

$$\begin{vmatrix} K - E^* & A \\ A & K - E^* \end{vmatrix} = 0 \quad (8.67)$$

Бундай кўринишдаги детерминантга асрий детерминант (аниқловчи) дейилади. Уни очиб қуйидагини оламиз.

$$E_{A,S}^* = K \pm A \quad (8.68)$$

(8.68) га кирувчи K ва A интегралларни қараймиз. ψ_I ва ψ_{II} функцияларни ифодаларини (8.66,а) га қўйиб қуйидагини оламиз:

$$\left(\hat{h}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}} \right) \\ K = \int \frac{|(1s)_I|^2 |(2s)_I|^2}{r_{12}} dv = \int \frac{|(1s)_I|^2 |(2s)_I|^2}{r_{12}} dv \quad (8.69)$$

Бу кулон интегралларидир. (1 ва 2 электронлар эквивалент бўлганлиги учун (8.69) даги иккала интеграл бир хилдир). A интегралига алмашиш интегралли дейилади.

$$A = \int \frac{(1s)_I (2s)_I (1s)_I (2s)_I}{r_{12}} dv \quad (8.70)$$

Атомларда кулон интегралли доим мусбатдир, чунки унга кирувчи ҳамма катталиқлар $|1s|^2$, $|2s|^2$, r_{12} мусбатдир. Алмашиш интеграллига тўлқин функцияларини квадрати эмас балки уларнинг

кўпайтмаси киради, шунинг учун, бу интеграл ҳам мусбат ҳам манфий қийматларга эга бўлиши мумкин. Лекин, атомларда алмашиш интегралли доим мусбатдир. Буни ҳар бир аниқ ҳол учун ҳисобларни ўтказмасдан ҳам асослаш мумкин. Интеграл (8.70) $1s$ ва $2s$ -функциялар ортогонал бўлганлиги учун r_{12} ҳадсиз нолга тенгдир. Бу ядро атрофидаги фазони "мусбат" қопланишли қисмлари билан аниқ компенсацияланиши оқибатида келиб чиқади. Энди агар, икки электронни ҳаракатини қарасак алмашиш интегралига мусбат улушлар ҳар иккала электрон бир қисмда турганида (қисмни мусбат ёки манфийлигини фарқи йўқ) пайдо бўлишини сезиш қийин эмас.

Агар электронлар ядро атрофидаги фазони турли қисмларига жойлашса, уларни алмашиш интегралига улуши манфий бўлади. Қачонки электронлар фазони ҳар хил қисмларида турган бўлса r_{12} катта, бир қисмида бўлса r_{12} кичкина бўлади. Шунинг учун, манфий улушлар мусбатига қараганда кам бўлади. (r_{12} махражда жойлашган) ва атомларда алмашиш интегралли доим мусбат бўлади.

Сатҳнинг тўлиқ энергияси:

$$E_{A,S} = E^0 + E_{A,S}^* = E^0 + K \pm A \quad (8.71)$$

$A > 0$ бўлгани учун

$$E_A = E^0 + K - A \quad (8.72)$$

энергияли сатҳ пастда

$$E_S = E^0 + K + A \quad (8.73)$$

энергияли сатҳ эса юқорида жойлашгандир.

1.8.11. АЛМАШИШ ҲИСОБИГА ВЫРОЖДЕНИЯ. ТЎЛҚИН ФУНКЦИЯЛАРИ

(8.68) ни (8.65) га қуйиб c_I ва c_{II} ларни ва E_S ҳамда E_A энергияларга мос келувчи тўлқин функциялари кўринишини топиш мумкин. Бу амалларни бажариб (ψ ни нормаланганлиги ҳамда ψ_I ва ψ_{II} ларни ўзаро ортогонал эканлигини ҳисобга олиб) қуйидагиларни оламыз:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_I + \psi_{II}) \quad (8.74)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_I - \psi_{II}) \quad (8.75)$$

Тўлқин функцияларини индекслари энергияларни индексларига мос келади.

Биринчи ва иккинчи электронларни ўринларини алмаштиришга нисбатан ψ_s тўлқин функцияси симметрик, ψ_A эса антисимметрик бўлади. Бундай тартибда иш бажарилганда (процедура) $\psi_I = (1s)_1 \times (2s)_2$ функция $\psi_{II} = (2s)_1 \times (1s)_2$ га ўтади, шунинг учун, ψ_s симметрик функция ўзгармасдан қолади ψ_A антисимметрик функция эса ўз ишорасини тескарасига ўзгартиради.

Нол яқинлашишда симметрик (ψ_s) ва антисимметрик (ψ_A) тўлқин функциялар энергияси бир хил бўлган ҳолатларни ифодалайди, демак, бу ҳолатлар вырожденныйдир. ψ_I ва ψ_{II} функциялар ортогонал ($1s$ ва $2s$ орбиталлар ўзаро ортогоналдир) бўлганлиги учун қуйидагини оламиз;

$$|\psi_s|^2 = |\psi_A|^2 = \frac{|\psi_I|^2 + |\psi_{II}|^2}{2}$$

Шундай қилиб, нол яқинлашишда системани симметрик ёки антисимметрик ҳолатларда бўлиш эҳтимолияти бир хилдир. Вырожденияни илгари учрамаган бу алоҳида турига алмашиш ҳисобига вырождения дейилади. Бунга ўхшаш вырождения фақат бир нечта заррачалардан (электронлардан) ташкил топган системалардагина амалга ошади, бу ўз навбатида микрозаррачаларни бир-бирига айнан ўхшашлигини, фарқ қилмаслигини натижасидир. Ғалаёнланиш таъсири остида алмашиш ҳисобига бўлган вырождения йўқолади ва бу ҳолда, ψ_s ва ψ_A тўлқин функциялари энергияси ҳар хил бўлган ҳолатларни ифодалайди (алмашиш ҳисобига бўладиган вырожденияни олиниши, энди электронларни бир-биридан фарқ қила олиш имкони пайдо бўлди деганини билдирмайди).

Юқорида қилинган ҳисоблаш шуни кўрсатадики, антисимметрик функция билан ифодаланувчи сатҳ анча паст E_A энергияга, симметрик функция билан ифодаланувчи сатҳ эса анча юқори E_s энергияга эгадир. Бу ўз навбатида, алмашилиш интегралли A ни мусбат катталиқ эканлиги билан боғлиқдир.

Шредингер тенгламасини ечими симметрик ёки антисимметрик функция бўлиши кераклиги ҳақидаги хулосага асрий тенгламани ечмасдан ҳам келиш мумкин. Биринчи ва

иккинчи электронларни ўрнини алмаштириш амалини тўлқин функциясига қандайдир \hat{P}_{12} ўрин алмаштириш операторининг таъсири кўринишида тасвирлаймиз. Тўлқин функцияси (ψ) га \hat{P}_{12} оператори билан икки марта таъсир қилиб электронларни ўрнини икки марта алмаштирадик бошланғич ҳолатга қайтган бўламиз, ва қуйидаги айниятни оламиз.

$$((\hat{P}_{12})^2 \psi = \psi) \quad (8.76)$$

Бу тенгликдан $P_{12} = \pm 1$ эканлиги келиб чиқади, яъни биринчи ва иккинчи электронларни ўрнини алмаштирганимизда тўлқин функцияси ψ ё ўзгаришсиз қолади (бу симметрик функция) ёки ўз ишорасини тескарасига алмаштиради (антисимметрик функция).

Симметрик ψ_S ва антисимметрик функцияларни хоссаларини қараймиз. Агар, иккала электронни ҳам битта орбиталга масалан, $1s$ га жойлаштирадик у ҳолда, симметрик функция $\psi_I = \psi_{II} = (1s)_1(1s)_2$ бўлади ва бу ҳолда симметрик функция ψ_S бир электронли тўлқин функцияларини оддий кўпайтмасига $(1s)_1(1s)_2$, антисимметрик функция эса нолга айланади. Демак, айнан бир хил ҳолатларни антисимметрик функция орқали баён этиш мумкин эмас. Антисимметрик функцияни бу хоссаси, уни аниқловчи кўринишида ёзсак яққол кўринади. Масалан, $1s$ ва $2s$ бошланғич орбиталлар учун ёзилган аниқловчидан қуйидагини оламиз.

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 & (2s)_1 \\ (1s)_2 & (2s)_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s)_1(2s)_2 - (1s)_2(2s)_1] \quad (8.77)$$

Бу натижа (8.75) га тўлиқ мос келади.

Агар, бошланғич орбиталлар айнан ўхшаш, бир хил ($1s$ ва $1s$) бўлса.

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 & (1s)_1 \\ (1s)_2 & (1s)_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (8.78)$$

бўлади (аниқловчини асосий хоссаларидан бири, унда айнан бир хил қатор ёки устун мавжуд бўлса уни нолга тенг бўлишидир).

Ўрганишнинг шу босқичида "орбитал" тушунчасини маъносини ойдинлаштириш фойдали бўларди. Илгари ўтилган атом орбиталлари мавзусида "орбитал" тушунчаси "тўлқин функцияси" терминини синоними сифатида ишлатилган эди. Биттадан кўп электронли системаларни ўрганишда орбитал термини бир электронли тўлқин функцияси тушунчасини синоними сифатида

ишлатилди. Масалан, $1s$ ва $2s$ орбиталлари тўғрисида гапириш мумкин лекин, ψ_s ва ψ_A ларга фақат симметрик ва антисимметрик тўлқин функциялари терминларини ишлатиш керак.

1.8.12. ЭЛЕКТРОННИНГ СПИНИНИ ҲИСОБГА ОЛИШ

Ўтган бобда кўрсатилганидек электроннинг спинини ҳисобга олиш атомлардаги электронлар энергиясини кўшимча вырождениясига олиб келади. Водород атомида битта электрон бор ва шунинг учун, спин магнит квант сони $m_s(+1/2, -1/2)$ ни икки қийматига мос равишда спин бўйича вырождения ҳам икки қарра эди. $m_s=+1/2$ бўлган спин ҳолатини α , $m_s=-1/2$ ҳолатни β деб белгилаймиз. α ва β ларни бир электронли спин орбиталлари дейиш мумкин. Бу спин орбиталлари орқали икки электрон учун тўлиқ спин функцияларини тузиш керак. Агар, икки электронни (1 ва 2) иккита орбиталга (α ва β) жойлаштирадик, ҳаммаси бўлиб тўртта ҳолатни оламиз: 1) $\alpha_1\alpha_2$, 2) $\alpha_1\beta_2$, 3) $\alpha_2\beta_1$ ва 4) $\beta_1\beta_2$. Тўлиқ спин функциялари худди орбитал функцияларига ўхшаб электронларни ўрнини алмаштиришга нисбатан симметрик ёки антисимметрик бўлиши керак. Иккала электрон ҳам бир хил орбиталларда жойлашган 1) ва 4) функциялар 1 ва 2 электронлар эквивалент бўлганлиги учун симметрикдир (гелий атомини асосий ҳолатини ифодаловчи $\psi_s = (1s)_1(1s)_2$ координат функцияси каби). Буларни қуйидагича белгилаймиз;

$$\begin{aligned} S_s^{+1} &= \alpha_1\alpha_2 \\ S_s^{-1} &= \beta_1\beta_2 \end{aligned} \tag{8.79}$$

Символни юқори ўнг томонидаги индекс спин проекциялари йиғиндисини қийматини, яъни, гелий атомини спин магнит квант сони $M_s = \sum m_s$ ни кўрсатади. (8.79) функцияларни иккаласида ҳам электронларни спинлари ўзаро "параллел" жойлашгандир. Буни шартли равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин;

$$S_s^{+1}(\uparrow\uparrow), \quad S_s^{-1}(\downarrow\downarrow)$$

2) ва 3) спин функциялари симметрик ҳам, антисимметрик ҳам эмасдир, электронларни ўрнини алмаштирганда бу функцияларни

бири иккинчисига айланади. Уларни чизикли комбинациясидан симметрик

$$S_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \quad (8.80)$$

ва антисимметрик

$$S_A^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \quad (8.81)$$

функциялар тузиш мумкин. Гелий атомини спинга боғлиқ бўлмаган энергиясини жуда юқори аниқликда ҳисоблаш мумкин, шунинг учун, спин функцияларини тўрттала ҳолатига ҳам битта энергия тўғри келади, яъни улар вырожденныйдир.

1.8.13. ПАУЛИ ҚОИДАСИ (принципи)

Юқорида қаралган ҳолдан келиб чиқиб гелий атомидаги ҳар бир энергетик сатҳ тўрт карра вырожденный деб таклиф киритиш мумкин. Лекин, тажриба шуни кўрсатадики, гелийда бундай сатҳлар йўқ, балки фақат уч марта вырожденный - триплет ва вырожденный бўлмаган синглет сатҳлар бор. (8.79), (8.80) ва (8.81) лар билан ифодаланган тўртта спин тўлқин функциясини биринчисига учта ва иккинчисига битта функция кирган икки группага ажратиш мумкин. Учта симметрик спин тўлқин функциялари - S_S^{+1} , S_S^0 ва S_S^{-1} лар 1-группа. Булар учун тўлиқ спин квант сони 1 га тенг, унинг проекцияси M_S эса мос равишда учта +1, 0 ва -1 қийматларни қабул қилади. Худди шу группа триплетни беради.

Битта антисимметрик спин тўлқин функцияси 2-группага кириди ва унинг учун $S=0$ ва $M_S=0$, бу синглет сатҳни ифодалайди. Тажриба шуни кўрсатадики гелий атомини ҳамма кўзгалган ҳолатларида триплет сатҳлар синглетларга қараганда пастда жойлашган бўлади, яъни триплет ҳолатларни антисимметрик орбитал тўлқин функциялари, синглет ҳолатларни эса симметрик орбитал тўлқин функциялари ифодалайди. Қуйидаги қонуният кузатилади: симметрик орбитал функцияга (ψ_S) антисимметрик спин функцияси S_A ва аксинча, антисимметрик орбитал функцияга

(ψ_A) симметрик спин функцияси (уч карра вырожденный) S_s мос келади. Орбитал ва спин тўлқин функцияларини бундай қўшганда (бирлаштирганда) ҳосил бўлган атомни тўлиқ тўлқин функцияси орбитал ва спин тўлқин функцияларини кўпайтмасига тенг ҳамда доим антисимметрик бўлади. Атом спектрларини тахлил қилиш орқали Паули томонидан олинган бу қатъий хулосага Паули қоидаси (принципи) дейилади. Гелий атомини симметрик ва антисимметрик орбитал тўлқин функциялари билан ифодаланувчи кўзғалган ҳолатлари триплет ҳамда синглет спин ҳолатларида бўлиши мумкин. Фақат симметрик орбитал тўлқин функцияси билан ифодаланувчи асосий ҳолатига Паули қоидасига кўра антисимметрик спин функцияси тўғри келади. Шунинг учун ҳам, гелий атомини асосий ҳолати синглетдир, яъни вырожденный эмас.

Тўлиқ тўлқин функциялари антисимметрик бўлганлиги учун уларни детерминант шаклида ёзиш керак. Масалан, асосий ҳолатдаги гелий атоми учун;

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha 1 & (1s)_2 \alpha 2 \\ (1s)_1 \beta 1 & (1s)_2 \beta 2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s)_1 (1s)_2 [\alpha 1 \beta 2 - \beta 1 \alpha 2] \quad (8.82)$$

Кўзғалган ҳолатлари учун ($1s 2s$) қуйидагини оламиз.

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha 1 & (1s)_2 \alpha 2 \\ (2s)_1 \alpha 1 & (2s)_2 \alpha 2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha 1 \alpha 2 \begin{vmatrix} (1s)_1 & (1s)_2 \\ (2s)_1 & (2s)_2 \end{vmatrix} = S_s^{+1} \psi_A \quad (8.83)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \beta 1 & (1s)_2 \beta 2 \\ (2s)_1 \beta 1 & (2s)_2 \beta 2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta 1 \beta 2 \begin{vmatrix} (1s)_1 & (1s)_2 \\ (2s)_1 & (2s)_2 \end{vmatrix} = S_s^{-1} \psi_A \quad (8.84)$$

$$\Phi_3 = S_s^0 \psi_A \quad \text{ва} \quad \Phi_4 = S_A^0 \psi_S$$

функцияларни тузиш учун тўлиқ бир электронли функциялардан ташкил қилинган детерминантларни эмас балки, бу функцияларни (хар бир электрон учун спин ва координат функцияларни кўпайтмаси $(1s)_1 \alpha 1, (2s)_2 \beta 2$ ва ҳоказо) чизиқли комбинациясидан тузилган функцияларни олиш керак.

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_5 + \Phi_6) \quad (8.85)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_5 - \Phi_6) \quad (8.86)$$

бу ерда

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha 1 & (1s)_2 \alpha 2 \\ (2s)_1 \beta 1 & (2s)_2 \beta 2 \end{vmatrix} \quad (8.87)$$

$$\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \beta 1 & (1s)_2 \beta 2 \\ (2s)_1 \alpha 1 & (2s)_2 \alpha 2 \end{vmatrix}$$

1.8.14. КЎП ЭЛЕКТРОНЛИ АТОМЛАР. КЎП ЭЛЕКТРОНЛИ АТОМЛАРНИНГ ТЎЛҚИН ФУНКЦИЯЛАРИ

Атомда N та электрон ва уларни жойлашиши учун N та орбитал бор бўлсин. Ҳар бир, бир электронли орбитал тўртта квант сонини (n , l , m_l ва m_s) қиймати орқали берилади ва бошқа бир электронли функциядан ҳеч бўлмаганда тўрт квант сонни биттаси билан фарқ қилади. Бир электронли орбиталлардан атомни тўлиқ функциясини тузишнинг энг оддий усули қуйидагидан иборат. Биринчи электрон биринчи орбиталга, иккинчиси иккинчи орбиталга ва ҳоказо жойлаштирилиб, кейин бир электронли функциялар ўзаро кўпайтирилади.

$$\Phi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\dots\varphi_N(N) \quad (8.88)$$

Бундай усулда тузилган функция камида иккита жиддий камчиликка эга эканлигига гелий атомини қараганда ишонч ҳосил қилиш мумкин эди. Биринчидан у, микрозаррачаларни бир-биридан фарқ қилмаслигини яъни, айти шу электронга шу орбитални ёзиш мумкин эмаслигини ҳисобга олмайди (электронларни номерлашни физикавий имконияти йўқ), иккинчидан эса, тўлиқ тўлқин функцияси Паули қоидасини қаноатлантириши яъни у, электронларни ўрнини алмаштиришга нисбатан антисимметрик бўлиши керак.

Ўтган бобда кўрсатилганидек агар, тўлиқ тўлқин функция детерминант кўринишида ёзилса бу иккала шартни ҳам ҳисобга олиш мумкин бўлади.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (8.89)$$

Бу детерминантга Слетер аниқловчиси дейилади. Детерминантни очганда ҳосил бўладиган ҳар хил кўпайтмалар сони $N!$ га яъни N элементни ўрнини алмаштиришлар сонига тенг. Бу эса, бошланғич бир электронли $\varphi_i(j)$ ларни нормалаштириш ҳисобига детерминант олдида нормалаштирувчи кўпайтма $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ни пайдо бўлишига олиб келади (гелий атомида $N=2$ бўлгани учун нормаловчи кўпайтма $\frac{1}{\sqrt{2!}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ га тенг).

Орбитални ҳар бир номерига ўзига тегишли квант сонлари тўплами мос келади. Масалан, асосий ҳолатдаги бериллий атоми орбиталларини қуйидагича номерлаш мумкин;

$$1-1s_0\alpha; \quad 2-1s_0\beta; \quad 3-2s_0\alpha; \quad 4-2s_0\beta$$

(l -квант сони худди илгаригидай ҳарф билан, m_l эса, шу ҳарф пастки қисмини ўнг томонига қўйиладиган индекс билан ифодаланади, m_s ни $+1/2$ ва $-1/2$ қийматларига мос келувчи ҳолатлар α ва β лар орқали ифодаланади). Бериллий атоми учун тўлиқ тўлқин функцияси қуйидаги кўринишга эга;

$$\Phi = \frac{1}{2\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) & 1s_0\alpha(4) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) & 1s_0\beta(3) & 1s_0\beta(4) \\ 2s_0\alpha(1) & 2s_0\alpha(2) & 2s_0\alpha(3) & 2s_0\alpha(4) \\ 2s_0\beta(1) & 2s_0\beta(2) & 2s_0\beta(3) & 2s_0\beta(4) \end{vmatrix} \quad (8.90)$$

Электронлар сони орбиталлар сонига тенг бўлганда тўлиқ тўлқин функцияси тегишли детерминант кўринишида бир қийматли ёзилади.

Электронлар сони орбиталлар сонидан кўп бўлганда нима бўлишини қараймиз. Масалан, иккита $1s_0\alpha$ ва $1s_0\beta$ орбиталга (гелийники) учта электрон жойлаштиришга ҳаракат қиламиз. Бундай ҳолда, уч электронни иккитаси битта орбиталга (айтайлик $1s_0\alpha$ га) жойлашиши керак ва тўлиқ тўлқин функцияси қуйидаги кўринишга эга бўлади;

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) & 1s_0\beta(3) \\ 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (8.91)$$

Бу детерминантда биринчи ва учинчи қаторлар бир-бирига тенг ва шунинг учун, бу аниқловчи айнан нолга тенгдир. Демак, атомдаги орбиталлар сони ҳеч бўлмаганда электронлар сонига тенг

бўлиши керак ва шунинг учун ҳам атомда тўрттала квант сони бир хил бўлган биттадан ортиқ электрон бўлмаслиги керак. Бу охириги таъкидлаш Паули қондасини бошқача (умумийлиги камроқ бўлган) таърифланишидир. Бу таъриф дастлаб Паули томонидан таклиф қилинган эди ва шунинг учун у Паули тақиқлаши номи билан аталади. У, атомдаги электронларни тақсимланишини ва элементлар даврий системасини қуриш принципларини қарашда ниҳоятда қулайдир.

1.8.15. ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

Паули қондасидан фойдаланиб, ҳар бир электрон энг қуйи (энергетик нуқтаи назардан) жойлашган сатҳни (бўш) эгаллашга ҳаракат қилишини ҳисобга олиб энергетик сатҳларни аста-секин тўлдириб боришга киришиш мумкин. Бу иккала принцип (Паули тақиқлаши ва минимал энергияни сақланиши) "қуриш принципи" номини олган.

Агар, электронларни жойлаштириш мумкин бўлган орбиталлар сифатида водордга ўхшаш атомларни орбиталларидан фойдаланилганда энг оддий "қуриш" бўларди. У ҳолда атомларни бош квант сон n ни 1, 2, 3, 4 ва ҳоказо қийматларига мос келувчи қаватма-қават тўлиб бориши амалга ошарди. Олдинги бобда кўрсатилганидай n бўйича электронни спини ҳисобга олинмагандаги максимал вырождения n^2 га (турли орбиталларни максимал сони), ҳисобга олинганда эса $2n^2$ га тенгдир. Демак, биринчи қаватга-иккита, иккинчига-саккизта, учинчига-ўн саккизта ва ҳоказо электронни жойлаштириш мумкин.

Ҳақиқатда эса нима рўй беради?

Қандайдир даражагача юқорида тасвирланган мос ўзгариш юз беради. Олдин, кўпи билан, фақат иккита электрон (водород ва гелий) жойлашиши мумкин бўлган $n=1$ қават тўлади. Кейин, иккинчи қаватни тўлиши бошланади, чунки биринчи қаватни спин-орбиталлари тўлиб бўлди, Паули принципи бу қаватга бошқа

электронлар жойлашишини тақиқлайди. Иккинчи қават саккизта электронни ўз ичига олади (литий, бериллий, бор, углерод, азот, кислород, фтор ва неон).

Учинчи қаватга ўтганда бу "идеал" манзара бузилади. Учинчи қават қоида бўйича белгиланган ўн саккиз электронни ўрнига саккизтани жойлаштириб кейинги тўлишдан тўхтади ва тўртинчи қават тўлиб бошлайди (натрий, магний, алюминий, кремний, фосфор, олтингургут, хлор, аргон). "Идеал" манзара бузилишининг сабаби электронлар орасидаги таъсир, итаришишдир. Ўтган бобда кўрсатилганидай электронлар орасидаги таъсирни ҳисобга олиш l бўйича вырождениани йўқолишига олиб келади ва орбитал квант сони ҳар хил бўлган сатҳларни (n нинг бир хил қийматида) энергияси ҳар хил бўлади, энди l ни катта қийматларига катта энергия мос келади. Масалан, гелий атоми учун қўзғалган $2s$ сатҳни $2p$ га қараганда пастда жойлашиши кўрсатилган эди. Энергияни l квант сонга боғлиқ бўлиши шунга олиб келадик, ҳатто "идеал" манзара бажарилмайдиган жойларда (иккинчи давр) ҳам, олдин $2s$ сатҳ (литий ва бериллий) кейин $2p$ сатҳ тўлади (бор, углерод, азот, кислород, фтор, неон).

Тажриба, олдин "идеал" манзарани (энергия ва қаватни тўлиши фақат n нинг функцияси) қараш, кейин эса энергияни l га боғлиқлигини ҳисобга олувчи "тузатиш"ни киритиш мақсадга мувофиқ эмаслигини кўрсатади, чунки бу "тузатиш"лар жуда каттадир. Шунинг учун, кўп электронли атомларда энергияни бирданига икки квант сони l ва n нинг функцияси деб қараш оқилона тўғри бўлади. Атомларда электрон қаватларни тўлиши ҳар доим " $n+l, n$ " қоидасига бўйсинади. Бу қоидага кўра атомларда сатҳлар бош ва орбитал квант сатҳлари йиғиндисини ортиши тартиби бўйича, $n+l$ йиғинди берилганда эса $n+l, n$ сонининг кўпайиши тартибида тўлиб боради.

Ҳар бир атомга маълум электрон конфигурация мос келади; масалан, гелийга $1s^2$, азотга $1s^2 2s^2 2p^3$ ва ҳоказо. Одатда ички электронлар конфигурацияси худди шундай электрон конфигурацияга эга бўлган инерт газ атомининг симболи билан алмаштиради. Масалан: N-(He) $2s^2 2p^3$; Fe-(Ar) $3d^6 4s^2$; Cs-(Xe) $6s^1$; ва

ҳоказо. Ne- $1s^2 2p^6$; Ar- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; Kr- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; Xe- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$.

Бу қоидадан чекланиш тўлиқ ёки ярим тўлган қаватларга яқинлашганда кузатилади (масалан, d^{10} , d^5 , f^{14} , f^7 ва ҳоказо). Масалан, Cu-(Ar) $3d^9 4s^2$ бўлмасдан Cu-(Ar) $3d^{10} 4s^1$, Cr-(Ar) $3d^4 4s^2$, бўлмасдан Cr-(Ar) $3d^5 4s^1$, Pd-(Kr) $3d^8 4s^2$, бўлмасдан Pd-(Kr) $3d^{10}$ дир.

Бу ҳодиса бундай қаватларни энергетик нуқтаи-назардан айрича турғунлиги билан тушунтирилади.

Гелий атомини қараганда уни кўзгалган ҳолатини ифодаловчи $1s^2 s$ конфигурацияси иккита энергетик сатҳ яъни, триплет ва синглет орқали намоён бўлади. Бошқа кўп электронли атомлар учун ҳам шунга ўхшаш аҳвол кузатилади. Одатда ҳар бир электрон конфигурацияга энергетик сатҳларни маълум тўплами (термлар) мос келади.

1.2. Жадвал. Атомларни электрон конфигурацияси ва " $n+l, n$ " қоида.

| $n+l$ | n | l | Тўлаётган қават | Элементлар |
|-------|-----|-----|-----------------|------------|
| 1 | 1 | 0 | 1s | H, He |
| 2 | 2 | 0 | 2s | Li, Be |
| 3 | 2 | 1 | 2p | B-Ne |
| 3 | 3 | 0 | 3s | Na, Mg |
| 4 | 3 | 1 | 3p | Al, Ar |
| 4 | 4 | 0 | 4s | K, Ca |
| 5 | 3 | 2 | 3d | Sc-Zn |
| 5 | 4 | 1 | 4p | Ga-Kr |
| 5 | 5 | 0 | 5s | Rb, Sr |
| 6 | 4 | 2 | 4d | Y-Cd |
| 6 | 5 | 1 | 5p | In-Xe |
| 6 | 6 | 0 | 6s | Cs, Ba |
| 7 | 4 | 3 | 4f | La-Yb |
| 7 | 5 | 2 | 5d | Lu-Hg |
| 7 | 6 | 1 | 6p | Te-Rn |

2. КВАНТ КИМЁСИ

2.1.1. МОЛЕКУЛА УЧУН ШРЕДИНГЕР ТЕНГЛАМАСИ

Молекула ва атом тузилишини квант механикаси томонидан тадқиқ қилиш усули бир хилдир. Ядро ва электронлардан иборат бўлган система учун Шредингер тенгламасини тузиш, унинг ечимини топиш ва олинган натижани шархлашдан иборатдир. Водород атоми учун Шредингер тенгламасини ечиш орқали унинг стационар ҳолатлари топилади, атом спектри тушунтирилади, электроннинг ядродан ўртача узоқлиги, атомнинг ўлчамлари ва электрон зичлигининг тақсимланиши аниқланади. Молекула учун Шредингер тенгламасини ечиш орқали биз, молекуланинг геометрик параметрларини, электрон зичлигининг тақсимланишини, энергетик сатҳларнинг тўпламини ва бу билан боғлиқ бўлган бошқа катталикларини билиш орқали маълум бир хулосага келиб, кимёвий боғланишнинг қандай вужудга келишини тушунтиришимиз мумкин бўлади. Молекула учун Шредингер тенгламасини тузганда Борн-Оппенгеймер яқинлашувидан фойдаланилади. Борн ва Оппенгеймер яқинлашуви электрон ва ядро массаларининг фарқи молекуланинг электрон, тебраниш ва айланиш ҳаракатлари энергияларининг қийматларини ҳар хил бўлишига олиб келишига ва молекуланинг тўлиқ энергиясини қараганда бу энергияларни бир бирига боғлиқ эмас деб қарашга асослангандир.

$$E_{\text{элект}} : E_{\text{тебр}} : E_{\text{айлан}} = 1 : \sqrt{\frac{m_e}{m}} : \frac{m_e}{m} \quad (1.1)$$

бу ерда m_e -электроннинг массаси, m -келтирилган масса

$$E = E_{\text{элект}} + E_{\text{тебр}} + E_{\text{айлан}} \quad (1.2)$$

Водород молекуласи учун (1.1) қуйидаги нисбатни беради.

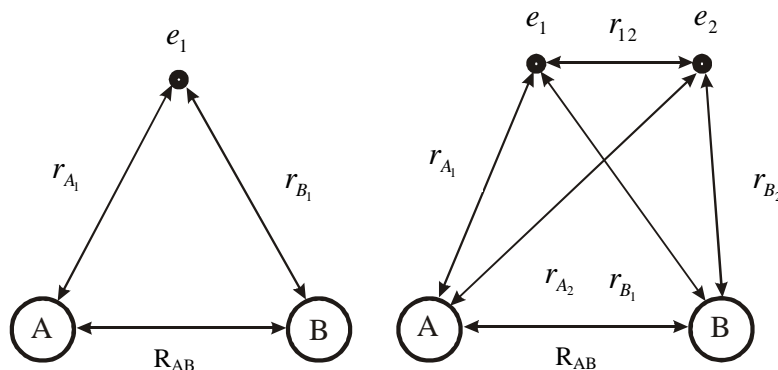
$$E_{\text{элект}} : E_{\text{тебр}} : E_{\text{айлан}} \approx 1 : \frac{1}{30} : \frac{1}{900}$$

Бунга мос равишда молекула ҳолатини тасвирловчи тўлқин функцияси

$$\Psi = \Psi_{\text{элек}} * \Psi_{\text{теб}} * \Psi_{\text{айл}}$$

кўринишида бўлади. Молекуланинг ҳолати тўғрисидаги масала бу ҳолда учта алоҳида-алоҳида масаладан иборат бўлади яъни, электрон ҳолати, тебраниш ҳолати ва айланиш ҳолатига тегишли.

Кимёвий боғланишни қараганда табиийки, асосий эътибор электрон ҳолатга қаратилади. Шунинг учун ҳам, бу ерда, молекуланинг электрон ҳолатини ифодаловчи Шредингер тенгламаси қаралади. Бу тенгламани тузишда Борн-Оппенгеймер яқинлашувига асосланилади. Бу яқинлашишга асосан, электроннинг молекуладаги ҳаракати молекуладаги атом ядроларининг тебраниш ҳаракатига қараганда жуда тез содир бўлади ва бу тебраниш молекуланинг электрон ҳолатига ҳеч таъсир қилмайди. Вақтнинг ҳар бир лаҳзасида ядроларни кўзғалмас деб ҳисоблаш мумкин. Шунинг учун ҳам, молекула учун Гамильтон оператори ядроларнинг координатасига боғлиқ эмас (R_{AB}), фақат электронлар координатасининг ўзгаришигина эътиборга олинади. Шуларни эътиборга олиб энг содда бўлган молекуляр ион H_2^+ учун (битта электрон ва иккита ядродан иборат) (1.1a - расм.) Шредингер тенгламасини ёзиш мумкин.



1.1 - расм. H_2^+ молекуляр ионнинг (а) ва H_2 молекуланинг схемаси, бу ерда A ва B ядролар, e_1 ва e_2 - электронлар

Водород атомидаги битта электрон учун Гамильтон оператори қуйидаги кўринишга эга.

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + U \quad (1.3)$$

Бу гамилтониан бир электронли молекула учун ҳам ўз кўринишини сақлайди, фақат унинг учун потенциал энергия U нинг кўриниши ўзгаради. Молекуляр ион H_2^+ учун U нинг кўриниши қуйидагича бўлади.

$$U = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (1.4)$$

Бу энергия A ва B ядроларига электроннинг тортилиш энергиясини (биринчи икки ҳад) ва бир бирисидан R_{AB} масофада турган иккита ядронинг итаришиш энергияларини ўз ичига олади (A ва B ядролар H_2^+ молекуласи учун мутлақо бир хил). Шунинг ҳисобига олиб H_2^+ учун Гамильтон операторини ёзамиз.

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (1.5)$$

Бу ҳолда Шредингер тенгламаси $\hat{H}\psi = E\psi$ қуйидагича бўлади.

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{R_{AB}}\right)\psi = E\psi \quad (1.6)$$

Бу ерда ψ -бир электрон учун ёзилган тўлқин функцияси (яъни κ), E -молекула электронининг энергияси (молекуланинг электрон энергияси). (1.5) га биноан \hat{H} , қўзғалмайдиган, ҳаракатланмайдиган ядроларнинг ўзаро итаришиш энергияларини ўз ичига олган электрон энергиясининг оператори.

Водород молекуласининг ҳолати иккита электроннинг координатасига боғлиқ бўлган икки электронли тўлқин функцияси орқали ифодаланади (1.1б - расм).

Кўп электронли молекуланинг электронлар координатасига боғлиқ бўлган тўлқин функциясини $\psi_{\text{мол}}$ деб белгилаймиз.

Водород молекуласи учун гамилтониан қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\Delta_1 + \Delta_2) + U \quad (1.7)$$

Δ_1 ва Δ_2 биринчи ва иккинчи электрон учун Лаплас операторлари. Операторнинг бундай кўриниши $\psi_{\text{мол}}$ функция биринчи (Δ_1) ва иккинчи (Δ_2) электронларнинг координаталари бўйича дифференциалланиши кераклигини кўрсатади. Потенциал энергия U нинг кўриниши ҳам мураккаблашади.

$$U = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (1.8)$$

(1.8) даги биринчи тўрт ҳад 1 ва 2 электронларнинг A ва B ядроларга тортилиш потенциал энергияларининг қийматларини, бешинчи ҳад 1 ва 2 электронлараро ўзаро итаришиш потенциал

энергиясини ва охирги ҳад эса ядроларнинг итаришиш энергиясини ифодалайди.

p -ядро ва n -электрондан иборат молекула учун Гамильтон оператори қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_i \Delta_i - \sum_k \sum_i \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \quad (1.9)$$

Бу ерда i, j -электронларнинг индекслари, k, l -ядроларнинг индекслари Z_k, Z_l -ядроларнинг зарядлари. Бу ҳолда Шредингер тенгламаси қуйидаги кўринишда ёзилади.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_i \Delta_i - \sum_k \sum_i \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}}\right) \psi_{\text{мол}} = E \psi_{\text{мол}} \quad (1.10)$$

Бу ерда $\psi_{\text{мол}}$ молекуланинг хусусий координат (спинга боғлиқ бўлмаган) тўлқин функцияси E -молекула энергиясининг хусусий қиймати.

Молекула ҳам худди атом каби мумкин бўлган, энергияси қатъий аниқланган кўпгина ҳолатларга эга. Бу ҳолатлар $\psi_{\text{мол}1}, \psi_{\text{мол}2}, \dots, \psi_{\text{мол}n}$ тўлқин функциялари билан ифодаланади ва бу ҳолатларга энергиянинг E_1, E_2, \dots, E_n дискрет қийматлари тўғри келади. Энг кичкина E_1 энергияга эга бўлган $\psi_{\text{мол}1}$ функция билан ифодаланадиган ҳолатга молекуланинг асосий электрон ҳолати дейилади. Қолган ҳолатларга эса қўзғалган ҳолатлар дейилади.

$\hat{H}\psi = E\psi$ Шредингер тенгламасининг аниқ ечимлари бўлган $\psi_{\text{мол}}$ тўлқин функцияси ҳам тўлқин функцияларига қўйиладиган талабларни қаноатлантириши керак, яъни у чекли, бир қийматли, узлуксиз ҳамда нормаланадиган бўлсин. Спинни ҳам ҳисобга олувчи молекуланинг тўлиқ тўлқин функцияси $\Phi_{\text{мол}}$ Паули принципини ҳам қаноатлантириши керак. Шредингер тенгламаси фақат бир электронли молекула учун (молекуляр ион H_2^+ га ўхшаган) аниқ ечимга эга. Икки электронли молекула учун (масалан H_2) Гамильтон операторига кирувчи потенциал энергиянинг ифодасида иккита электроннинг координатасига боғлиқ бўлган $\frac{e^2}{r_{12}}$ (электронлараро ўзаро таъсирнинг потенциал энергияси) ҳад пайдо бўлади. Бу ҳаднинг ўзгарувчиларини алоҳида-

алоҳида ажратиш мумкин эмас, шунинг учун ҳам Шредингер тенгламасининг аниқ ечимини топиб бўлмайди.

2.1.2. БОРН-ОППЕНГЕЙМЕР ЯҚИНЛАШУВИ

Молекуланинг физикавий хоссаларини ўрганиш принципиал нуқтаи назардан атом физикасидан фарқ қилмайди. Лекин, ҳатто энг содда учта заррачадан иборат (ташқил топган) молекуляр система учун тузилган Шредингер тенгламасини аналитик ечиш (маълум формула шаклига келтириб аниқ ечимини топиш) мумкин эмас. Энг оддий молекуляр системага икки протон ва битта электрондан иборат водород молекуласининг иони H_2^+ мисол бўла олади. Водород атоми атомлар физикасида қандай рол ўйнаса H_2^+ иони ҳам молекулалар физикасида шундай рол ўйнайди. Шунинг учун ҳам, бу молекула учун Шредингер тенгламасини ҳеч бўлмаса тақрибий аналитик ечимини топиш жуда муҳимдир. Электростатик характерга эга бўлмаган ўзаро таъсирларни ҳисобга олмасликка асосланган яқинлашишга кўра электрон-ядро системасининг (бу N ядро ва n электрондан иборат молекула деганидир) Гамильтон операторини қуйидаги ташқил этувчиларнинг йиғиндиси кўринишида ифодалаш мумкин.

$$\hat{H}_{\text{эя}} = \hat{G}_{\text{я}} + \hat{G}_{\text{э}} + U_{\text{эя}} + U_{\text{ээ}} + U_{\text{яя}} \quad (1.11)$$

Бу операторнинг алоҳида ташқил этувчилари системанинг тўлиқ энергиясига қуйидаги улушларни қўшади.

$$\hat{G}_{\text{я}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{1}{M_I} \Delta_I \quad (1.12)$$

$\hat{G}_{\text{я}}$ - атом ядролари кинетик энергиясининг оператори, M_I - I ядронинг массаси;

$$\hat{G}_{\text{э}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (1.13)$$

$\hat{G}_{\text{э}}$ - электронлар кинетик энергиясининг оператори, m - электроннинг массаси.

$$U_{\text{эя}} = -\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \quad (1.14)$$

$U_{эя}$ - ядролар ва электронлар орасидаги электростатик ўзаро таъсирнинг потенциал энергияси, Z_I - I ядрога элементар зарядлар сони, r_i - i -электронни ҳолатини ифодаловчи радиус-вектор, R_I - I -ядронинг координатлар системаси бошига нисбатан ҳолатини ифодаловчи радиус-вектор.

$$U_{эя} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (1.15)$$

$U_{эя}$ - электронлар орасидаги электростатик ўзаро таъсирнинг потенциал энергияси.

$$U_{яя} = \sum_{I < J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} \quad (1.16)$$

$U_{яя}$ - ядролар ўртасидаги электростатик ўзаро таъсирнинг потенциал энергияси. (1.11) кўринишдаги гамильтонианни янаям соддалаштириш электронлар массасини ядроникига қараганда жуда катта фарқ қилишига асосланиши мумкин. Масалан, водород атоми учун массалар орасидаги бу нисбат $5:10^4$ га тенг.

Биринчи навбатда электрон-ядро жуфтнинг ўзаро таъсирини қараймиз. Агар, бу иккала заррачага бир хил куч таъсир этаётган бўлса Ньютоннинг иккинчи қонунига кўра уларнинг енгили катта тезланиш олади. Шундай қилиб, электроннинг ўртача тезланиши ядроникига қараганда анча катта бўлади. n -электрондан ва N ядродан иборат бўлган система учун юқоридаги мулоҳазани ҳисобга олиб қуйидаги моделни таклиф қилиш мумкин. Секин ҳаракатланувчи ядро электростатик майдонни ҳосил қилади ва бу майдонда электронлар анча катта тезликда ҳаракат қилишади. Электронлар ўртача тезлигининг ядролар ўртача тезлигига нисбати шунчалик каттаки, ядронинг конфигурацияси ўзгаргандан сўнг электронлар ҳаракати бир лаҳзадаёқ ўзгаришга улгуради ва бунинг тескариси, ядро электронлар ҳосил қиладиган жуда тез ўзгарувчи электростатик потенциалнинг таъсири остида бўлади шунинг учун ҳам у, уларнинг ўртача қийматини "сезади" холос.

Нол яқинлашишда, ядронинг массасини чексиз катта деб олиш мумкин. Бундай қараган вақтда ядроларнинг тезлиги ва тезланиши нолга тенг бўлади, шунинг учун, кинетик энергиянинг қийматини ҳам нолга тенг деб олиш мумкин. Демак, электрон-ядро

системасининг стационар ҳолатларини топиш Шредингернинг куйидаги кўринишдаги тенгламасини ечиш орқали амалга оширилади.

$$[\hat{H}_\ominus - E_i(R)]\psi_i(R, r) = 0 \quad (1.17)$$

Бу ерда ядрони фазода маҳкам ўрнатилган деб ҳисоблаш қабул қилинган, бу эса ўз навбатида киритилган соддалаштиришга асосан ихтиёрий конфигурацияда жойлашган ядроларнинг координаталарини доимий параметр сифатида қараш мумкинлигига олиб келади (у, умумий ҳолда R симболи билан белгиланган). Энди \hat{H}_\ominus гамильтонианни юқорида айтилганларни ҳисобга олиб куйидагича ёзиш мумкин.

$$\hat{H}_\ominus = \hat{I}_\ominus + U_{\ominus\alpha} + U_{\alpha\ominus} + U_{\alpha\alpha} \quad (1.18)$$

Бу ерда $E_i(R)$, $\psi_i(R, r)$ кўринишдаги тўлқин функцияси билан ифодаланган ҳолатдаги системанинг тўлиқ энергияси маъносига эга. Ифодада, функциянинг спин ташкил этувчиси тушириб қолдирилган чунки, унинг кўриляётган масалага тўғридан-тўғри алоқаси йўқ.

Баён қилинган бу соддалаштириш Борн-Оппенгеймер яқинлашуви деб аталади ва у, юқорида айтганимиздек ядронинг ҳаракатини электроннинг ҳаракатидан тўлиқ ажратишга олиб келади. Ядронинг ҳар бир R конфигурацияси учун (1.17) тенгламани ечиш орқали хусусий қийматлар системаси $E_i(R)$ ва хусусий функциялар $\psi_i(R, r)$ ларни топиш мумкин (i индекси тегишли стационар ҳолатни аниқловчи квант сонларининг тўпламини билдиради). Борн-Оппенгеймер яқинлашувини ҳисобга олиб қилинган ҳисоблашларда кўйиладиган хато қанчалик катта деган табиий савол туғилади. Агар, молекулани ташкил этган атом ядроларининг жойларини ўзгармаслиги тушунчасини рад қилсак ва ядроларни ҳаракатини ҳам ҳисобга олувчи Шредингер тенгламасини ечсак бундай яқинлашувга адиабатик яқинлашув дейилади. Бошқача қилиб айтганда, бу яқинлашиш электрон ва ядро ҳаракатларини алоҳида алоҳида ажратиб қарайди ҳамда шу билан бирга, бу иккала ҳаракат ўртасидаги кучсиз таъсирни ҳам ҳисобга олади.

Жуда кўплаб ҳолларда Борн-Оппенгеймер яқинлашувининг ўзи реал системалар учун яхши натижаларга эришишга имкон

беради. Бу яқинлашишдан фойдаланганда ҳосил бўлган хатолар бошқа яқинлашишлардан фойдалангандаги хатолардан анча кичикдир. Бу яқинлашишни ҳисобга олиб қилинган ҳисоблашларни тажрибада олинган натижалар билан солиштириш энг кичкина системалар учун ишончли бўлади. Чунки, бундай системаларда электронлар массасини ядролар массасига нисбати энг кичкина бўлади ва буларда Борн-Оппенгеймер яқинлашуvidан энг катта четланиш кузатилиши керак. Қуйидаги жадвалда (1.1. жадвал) маълум бир яқинлашишлар билан ҳисобланган баъзи молекулаларнинг диссоциялаш энергиялари (см^{-1} ларда) ва уларнинг тажрибада топилган қийматлари келтирилган. Шунини таъкидлаб ўтиш керакки, молекуланинг электрон тузилиши ва қаттиқ жисмларнинг квант кимёси ҳисоблашларида асосан Борн-Оппенгеймер яқинлашуvi ишлатилади. Шунинг учун ҳам биз, асосий диққатимизни (1.17) кўринишдаги тенгламаларни ечишга қаратмоғимиз керак.

1.1. Жадвал. H_2 , HD ва D_2 молекулалари учун турли яқинлашишлар билан ҳисобланган ва тажрибада топилган диссоциялаш энергияларининг қийматлари.

| Ҳисоблаш усуллари | H_2 (см^{-1}) | HD (см^{-1}) | D_2 (см^{-1}) |
|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Борн-Оппенгеймер яқинлашуvi | 36112,2 | 36401,5 | 36745,6 |
| Адиабатик яқинлашиш | 36118,0 | 36405,7 | 36748,3 |
| Ноадиабатик назария | 36114,7 | 36402,9 | 36746,2 |
| Тажрибанинг натижалари | 36113,6 | 36400,5 | 36744,2 |

Бу тенгламани янаям соддалаштириш мумкин. Биринчи навбатда ядроларнинг координатасига боғлиқ бўлган белгилашни тушириб қолдирамиз чунки у, юқорида кўрсатилганидек фақат параметр харақтерига эга. Электроннинг гамильтони \hat{H}_e ни \hat{H} деб белгилаймиз. Бундан ташқари ифодадан $U_{\text{яя}}$ ҳадни чиқарамиз, чунки ядроларнинг конфигурацияси ўзгармас бўлган ҳолда бу

энергияни системанинг тўлиқ электрон энергиясига қўшган ҳиссаси доимий ва системанинг ҳолатига боғлиқ эмас. Лекин ахтарилаётган тўлқин функцияси ҳамма электронларнинг фазовий ва спин координатларига боғлиқлигини айтиб ўтиш керак. Шундай қилиб, биз келажакда қарайдиган Шредингер тенгламаси қуйидаги кўринишни олади.

$$(\hat{H} - E)\psi(r, s) = 0 \quad (1.19)$$

\hat{H} операторини бир электронли ва икки электронли улушларга ёйиш қулайдир.

$$\hat{H} = \hat{F}_\ominus + U_{\ominus\gamma} + U_\ominus + \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i<j}^n g(ij) \quad (1.20)$$

бу ерда

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \quad (1.21, \text{ а})$$

ва

$$g(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (1.21, \text{ б})$$

(бу ерда ϵ_0 -ваакуумнинг диэлектрик киритувчанлиги)

2.2.1. МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАР УСУЛИНИНГ АСОСИЙ ҒОЯЛАРИ

Молекуляр орбиталлар усулида молекуланинг электрон тузилишини ўрганишга нисбатан бўлган ёндошиш атомнинг электрон тузилишини ўрганадиган назариядаги ёндошишга ўхшашдир. Атомлардаги ва молекулалардаги электронларнинг табиати бир хилдир ва уларнинг атом ядроси билан ҳамда бир-бири билан ўзаро таъсири ҳам худди атомдагидай. Шунинг учун ҳам, молекулани ўрганишда атомни ўрганишда ишлатилган моделдан фойдаланиш ўринлидир.

Атом учун ишлатилган орбитал яқинлашиш моделидан фойдаланамиз.

Электронлар, ядро ва бошқа электронлар ҳосил қилган майдонда ҳаракатланади. Алоҳида олинган электроннинг ҳолати учта квант соннинг тўплами орқали аниқланган бир электронли координат тўлқин функцияси κ_i орқали ифодаланади. Тўлиқ тўлқин

функциясида тўртинчи квант сон, электроннинг спини ҳам ҳисобга олинади. Бундай тўлиқ тўлқин функцияси атомнинг спин-орбитали φ деб аталади. Ҳар бир атом орбиталига энергияси E_i бўлган электроннинг стационар ҳолати тўғри келади. Орбитал энергия электронни атомдан эркин фазога чиқариб юбориш учун керак бўлган энергияга тенгдир ва тақрибан шу орбиталнинг ионлаш потенциали орқали баҳоланиши мумкин. Электронлар билан банд бўлган атом орбиталлари тўплами атомнинг электрон конфигурациясини аниқлайди. Кўп электронли атомнинг координат тўлқин функцияси нол яқинлашишда атом орбиталлари k ларнинг кўпайтмаси шаклида ифодаланади. Спинни ҳисобга олувчи тўлиқ тўлқин функцияси Φ_0 эса φ_i спин-орбиталлар орқали ифодаланади. Бу тўлқин функцияси электронларни бир-бири билан ўзаро таъсирини ва уларнинг бир-бири билан учрашишдан ўзини четга олишини ҳисобга олмайди. Атомга Паули қоидасини қўллаш орқали бу ҳодиса қисман ҳисобга олинади. Атомнинг энергияси орбиталлар энергияларининг йиғиндисига тенгдир. Атомни ифодалашдаги бу яқинлашишга орбитал яқинлашиш дейилади. Орбитал яқинлашишда энг аниқ натижаларга орбиталларни ўзига мувофиқлашган майдон (ЎММ) усули билан ҳисоблашларда эришилади.

Молекуляр орбиталлар усулининг асосига ҳам худди шунга ўхшаш модел асос қилиб олинган.

1. Молекула ўзининг индивидуал хусусиятларини сақлаган бир қанча атомларнинг тўплами сифатида эмас балки, бир бутун ҳолда қаралади.

2. Электроннинг ҳолати бир электронли ψ_i тўлқин функцияси орқали ифодаланади. Бу функцияга молекуляр орбитал (МО) дейилади. Молекуляр орбитал умумий ҳолда, бир марказли атом орбиталидан кўп марказлилиги билан фарқ қилади, чунки молекуладаги ядролар сони камида иккитадир. Тўлқин функциясининг квадрати $|\psi_i|^2$ худди атомдагидай электронни топиш эҳтимолиятининг зичлигини ёки электрон булутининг зичлигини аниқлайди.

3. Ҳар бир МО га маълум E_i энергия тўғри келади. Бу энергия тақрибан шу орбиталдан электронни чиқариб юбориш учун керак

бўлган ионлаш потенциални характерлайди (бу ҳолат Купманс теоремаси номини олган).

4. Электронлар билан тўлган МО лар тўпламига молекуланинг электрон конфигурацияси дейилади. Молекуланинг электрон конфигурацияси ҳам худди атомникидай иккита фундаментал қоидага асосланиб қурилади яъни, энг кичик энергияга эга бўлиш принципи (электрон молекулада энергияси энг кам бўлган орбитални эгаллайди) ва Паули қоидаси (битта МО да иккитадан кўп электрон жойлашмайди). Демак, молекула асосий ҳолатининг электрон конфигурациясини ифодалаш учун (молекулада $2n$ ёки $2n-1$ та электрон бўлганда) n та МО керак бўлади.

5. Нол яқинлашишда молекуланинг асосий ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияси электронлар билан тўлган МО лар тўлқин функцияларининг кўпайтмаси шаклида берилади.

$$\Psi_{mol} = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3 \dots \Psi_n \quad (2.1)$$

Бундай ҳолда системанинг энергияси тўлган МО лар энергияларининг йиғиндисига тенг бўлади.

$$E = 2(E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n) = 2 \sum_{i=1}^n E_i \quad (2.2)$$

Агар, молекуладаги электронлар сони $2n-1$ та бўлса, у ҳолда асосий ҳолатнинг энергияси

$$E = 2(E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_{n-1}) + E_n$$

га тенг бўлади. Молекуланинг спинини ҳисобга олувчи тўлқин функцияси $\Phi_{mol} = \Phi$ атомникига ўхшаш молекуляр спин-орбиталлардан иборат аниқловчи шаклида тузилиши керак.

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_n) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(q_1) & \varphi_n(q_2) & \dots & \varphi_n(q_n) \end{vmatrix}$$

Шундай қилиб (2.1) ва (2.2) ифодалар ниҳоятда тақрибийдир, улар электронларнинг молекуладаги ҳаракатини бир-бирига боғлиқ эмас деб қарайди. Ҳозирча бизнинг мақсадларимиз учун шундай караш ҳам етарлидир.

6. Молекулада, ҳатто битта электроннинг банд МО дан энергияси юқори бўлган бўш МО га ўтиши умуман молекуланинг асосий ҳолатдан (Ψ_{mol}) кўзғалган ҳолатга (Ψ_{mol}^*) ўтишига олиб келади.

Молекуланинг қўзғалган ҳолатини нол яқинлашишда ифодаловчи ψ_{moli}^I тўлқин функцияси қўзғалган электронни қайси бўш орбиталга ўтганлигини ҳисобга олиб тузилади. Қўзғалган ҳолатнинг энергияси $E = \sum v_i E_i$ бу ерда v бўш орбиталларни электронлар билан тўлдирилишига боғлиқ бўлиб 1 ёки 2 га тенг, E_i лар банд бўлган МО ларнинг орбитал энергиялари. Молекула учун мумкин бўлган ҳолатларнинг $\psi_{mol1}, \psi_{mol2}, \psi_{mol3}, \dots, \psi_{moln}$ қатъий аниқланган тўплами мавжуд бўлади. Бу ҳолатлар ўртасидаги ўтишлар натижасида молекуланинг Бор частоталар шартига бўйсинувчи электрон ютилиш ёки чиқариш спектрлари ҳосил бўлади. Молекула учун орбитал яқинлашишда жуда аниқ ҳисоблар ўзига мувофиқлашган майдон усули (ЎММ) ёрдамида бажарилади. Бу ҳолда, электронлар ўртасидаги муносабатни қисман ҳисобга олиш имконияти туғилади. МО ЎММ усули билан ҳисобланган МО лар ҳақиқийсига жудаям яқиндир ва улар Хартри-Фок орбиталлари деб аталади.

2.2.2. МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАРНИ (МО) АТОМ ОРБИТАЛЛАРИНИНГ ЧИЗИҚЛИ КОМБИНАЦИЯСИ (АОЧК) УСУЛИДА ТАҚРИБИЙ ИФОДАЛАШ

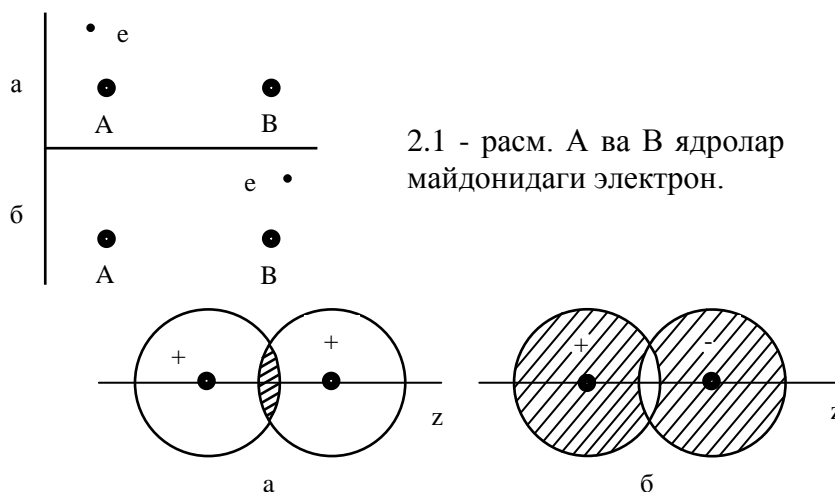
Молекуладаги электроннинг тўлқин функциясини тақрибий ифодалашнинг энг кенг тарқалган усулларида бири МО ларни атом орбиталларининг чизикли комбинацияси (АОЧК) кўринишида ифодалашдир.

Иккита А ва В ядроларнинг майдонида ҳаракатланаётган е электронни қараймиз (2.1 - расм). Расмдаги (а) ҳолатда электронга иккала ядро ҳосил қилган майдон таъсир қилади, лекин, ўзаро таъсирга А ядро асосий улуш кўшади. Шунинг учун ҳам, бундай ҳолда электроннинг молекуладаги ҳолати унинг А атомдаги ҳолатига яқин бўлади. Уни тақрибан, А атомнинг атом орбитали (АО) κ_1 орқали ифодалаш мумкин. Худди шунга ўхшаш (б) ҳолатдаги электроннинг тўлқин функциясини В атомнинг АО ли κ_2 орқали ифодалаш мумкин. Бу атом функцияларининг ҳар бири АВ молекуласидаги электрон учун тузилган Шредингер тенгламасининг тақрибий хусусий ечимлари сифатида қаралиши мумкин. Шредингер тенгламасининг хоссасига асосан унинг умумий ечими сифатида хусусий ечимларининг чизикли

комбинациясидан тузилган молекуляр орбиталь (МО) қаралиши мумкин.

$$\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 \quad (2.3)$$

бу ерда c_1 ва c_2 лар ўзаро боғлиқ бўлмаган доимий параметрлар (коэффициентлар, доимий сонлар). Шундай қилиб МО, АО ларнинг чизикли комбинацияси кўринишида тузилади ва бундан усулнинг номи МО АОЧК (русчада МО ЛКАО) ҳам келиб чиқади. Кўриниб турибдики, бундай оддий МО кимёвий сезги (интуиция) асосида пайдо бўлди. Лекин, шунинг ўзи Релей-Ритц вариациялаш усулида синов функциясини тузишга мисол бўла олади. κ_1 ва κ_2 функцияларга базис функциялари ёки ψ молекуляр орбиталнинг базиси дейилади.



2.2 - расм. Атом орбиталлари чизикли комбинациясининг схемаси. а) c_1 ва c_2 коэффициентлар бир хил ишорага эга, б) бу коэффициентлар ҳар хил ишорага эга.

Бу боғланиш айниқса ядроларнинг ўртасида каттадир. Тўлқинларнинг интерференцияси уларнинг кўшилиш соҳасида натижаловчи тўлқин амплитудасининг кучайишига ёки сусайишига олиб келганидай, бирлашаётган атом ядролари оралиғида ҳам c_1 ва c_2 коэффициентларнинг ишорасига қараб электрон булутининг зичлиги атомнинг иккиланган булутининг зичлигига қараганда ё ошади ё камаяди. Тузилган МО нинг атом орбиталидан асосий фарқи шундаки ядролар оралиғидаги электрон зичлик алоҳида атомдаги электрон зичликдан фарқ қилади. Вариациялаш усули ёрдамида c_1 ва c_2 коэффициентларни танлаш йўли билан (2.3)

кўринишдаги энг яхши синов тўлқин функциясини топамиз. Бу ҳолда, МО нинг энергияси энг кичик (асосий ҳолат) бўлади. Лекин, бу ҳали ҳақиқий тўлқин функцияси эмас, фақат унга яқин бўлган синов функцияларининг биридир, чунки, (2.3) га бошқа ҳадларни кўшиш ёки бошқа йўллар билан ҳақиқий тўлқин функциясига янаям яқинроқ функцияни топиш мумкин. Лекин, (2.3) кўринишдаги оддий функция орқали ҳам молекула электрон тузилишининг кўпчилик хусусиятларини ўрганиш, тушуниш мумкин. Шунинг учун ҳам, биз буни икки атомли молекулаларни ўрганишда ишлатамиз.

АОЧК усули билан МО лар тузганда қуйидаги қоидаларга риоя қилмоқ керак:

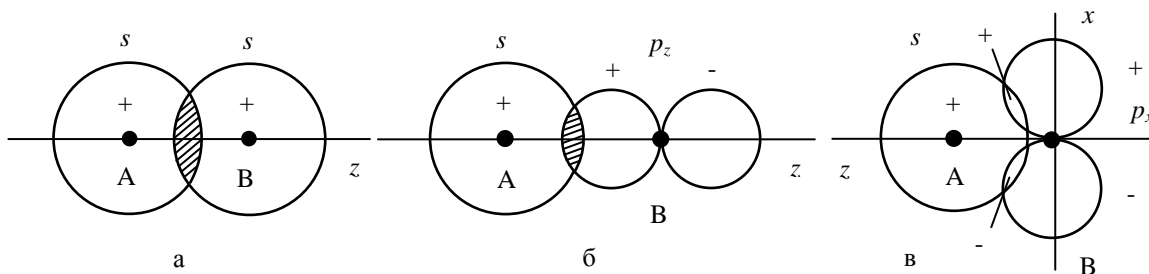
1. Комбинацияланувчи АО ларининг энергиялари бир-бирига яқин бўлмоғи керак. Бу ҳолни қатъий исботлаш мумкин, лекин бусиз ҳам у, ўз-ўзидан кўриниб турибди. Агар А атоми АО нинг энергияси В атоми АО нинг энергиясидан анча кичик бўлса А атомининг чегарасига ўтган электрон қайтиб В атомининг чегарасига яқинлашмайди чунки, бу унга энергетик нуқтаи-назардан ноқулайдир. Электрон В атомининг чегарасида қолади ва молекуляр орбиталь ҳосил бўлмайди.

2. МО ларни ҳосил қилувчи АО лари бир-бирини қоплаши керак. Ядроларнинг ўзаро жойлашиши орбиталларнинг ўзаро қопланиши максимал бўлган ҳолга тўғри келади, бошқача қилиб айтганда ядролар бир-биридан шундай масофада жойлашадики бундай ҳолда АО ларининг қопланиши максимал бўлиши керак.

АО ларининг бир-бирини қоплаши кераклиги ҳам шубҳасиздир. Агар, А ва В ядролари шундай жойлашган бўлсаки уларнинг АО лари бир-бирини қопламаса у ҳолда, А атомининг АО лидаги электрон ўзи ҳаракат қиладиган чегаравий сиртнинг ичида В ядронинг таъсирини сезмайди ва А ядронинг майдонида қандай ҳаракат қилаётган бўлса худди шундай давом этаверади. МО ни ташкил қиладиган АО лар бир-бири билан қанчалик кўп қопланса электроннинг АО идан МО га ўтгандаги энергияси шунча кам, молекулани ҳосил қилувчи кимёвий боғ эса шунчалик мустаҳкам бўлади.

3. МО ни ҳосил қилувчи АО лар ҳосил бўлаётган молекула ядроларини бирлаштирувчи ўққа нисбатан бир хил симметрия хоссаларига эга бўлиши керак (2.3 - расм).

Ядроларни бирлаштирувчи ўқни координат системасининг z ўқиға мос қилиб (z ўқиға параллел қилиб) қўямиз. Бу ҳолда s ва p_z АО ларининг симметрияси ядроларни бирлаштирувчи ўққа (z ўқиға) нисбатан бир хил бўлади яъни, иккала орбиталь ҳам уларни z ўқи атрофида истаган бурчакка бурган билан ўз ишораларини ўзгартирмайди.



2.3 - расм. Атом орбиталларининг симметрияси ва молекуляр орбиталнинг ҳосил бўлиши; а) А ва В атомларининг s ва s АО ларини қопланиши. б) А ва В атомларнинг s ва p_z АО ларини қопланиши. в) МО ларнинг ҳосил бўлмаслигига олиб келувчи АО ларининг қопланиши.

p_x АО булардан ўзининг симметрияси билан фарқ қилади чунки уни, z ўқи атрофида 180 градусга бурсак иккала қисмининг ишораси тескарасига алмашади. Шунинг учун ҳам, s ва s , s ва p_z АО лари бир-бири билан комбинация ҳосил қила олади. s ва p_x АО лари эса бир-бири билан комбинация ҳосил қилмайди. s ва p_x АО ларини бирлаштирак катталиги жиҳатидан тенг ва ишоралари тескари бўлган иккита қопланиш ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам, яқунловчи (йиғинди) қопланиш нолга тенг бўлади.

2.2.3. МО АОЧК УСУЛИ БИЛАН H_2^+ МОЛЕКУЛАСИНИНГ ЭНЕРГИЯСИ ВА ТЎЛҚИН ФУНКЦИЯСИНИ ҲИСОБЛАШ

Молекулалар ичида энг оддийси бўлган H_2^+ молекуляр ионининг мисолида МО АОЧК усулининг ҳислатларини қараймиз.

Физикавий нуктаи-назардан бу турғун заррачадир. Молекуланинг спектрини ўрганиш унинг асосий параметрларини, яъни ядролар орасидаги масофа $r_e(H_2^+)=1,06 \cdot 10^{-10}$ м ($1,06 \text{ \AA}$) ва диссоциялаш энергиясини $D_e=255,96$ кЖ (2,65 эВ) топиш имконини берди. Бу молекула парамагнитдир. H_2^+ молекуласи фақат битта электронга эга бўлгани учун унинг тўлқин функциясини ва мумкин бўлган энергетик сатҳларини Шредингер тенгламасини ечиш орқали топиш мумкин. Бундай тенгламанинг ечимини топиш математик нуктаи-назардан анча оғир, уни ечганда r_e ва D_e учун ҳисобланган қийматлар тажрибада олинганига мос келади. Бу факт Шредингер тенгламаси орқали электроннинг фақат атомдаги ҳаракатини эмас балки, молекуладаги ҳаракатини ҳам ифодалаш мумкин эканлигини кўрсатади. Масалани аниқ ечими борлигини билишимизга қарамасдан бу энг содда молекула учун унинг МО АОЧК усули билан ечиладиган тақрибий ечимини қараймиз. Масаланинг ечимини бундай топиш орқали биз, усулнинг ўзига хос хусусиятлари билан танишамиз. Бундай ечиш орқали топиладиган баъзи катталикларнинг қийматлари тақрибий бўлишига қарамасдан кимёвий боғ ҳосил бўлишининг физикавий моҳияти тушунарли бўлади. Энг содда H_2^+ молекуласининг назарияси худди водород атомининг назарияси кўп электронли атомлар учун фундамент бўлганидай, кўп атомли молекулалар учун бошланғич нукта бўлиб ҳисобланади.

Бир-биридан R_{AB} узоқликда турган иккита А ва В протонларнинг майдонида ҳаракат қилаётган электронни қараймиз (2.1 - расм). АОЧК кўринишидаги МО ни тузамиз.

$$\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 \quad (2.4)$$

бу ерда κ_1 ва κ_2 водород атомининг атом орбиталлари. Улар молекуляр орбиталнинг асосини, базисини ташкил қилади. Бу, функциялар сони энг кам бўлган базисдир, сони бундан кам бўлган АО лар орқали МО тузиш мумкин эмас. Гап молекуланинг асосий ҳолати ҳақида бораётгани учун κ_1 ва κ_2 водород атомининг асосий ҳолатини ифодаловчи атом орбиталлар яъни, $1s$ -АО лардир.

Маълумки нормаланган $1s$ -АО лар қуйидаги кўринишга эга.

$$\kappa_1 = (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_{A1}}{a_0}} \quad \kappa_2 = (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_{B1}}{a_0}}$$

Бу ерда a_0 - биринчи Бор орбитасининг радиуси, r_{A1} , r_{B1} электроннинг А ва В ядролардан узоқлиги. Вариациялаш усули ёрдамида (2.4) кўринишдаги тўлқин функциясининг коэффицентларини ва H_2^+ системанинг энергиясини топиш масаласини ечамиз. Энергиянинг

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

кўринишидаги ифодасига (2.4) кўринишдаги синов тўлқин функциясини кўямиз. У ҳолда

$$E = \frac{\int (c_1 \kappa_1 + c_2 \kappa_2) \hat{H} (c_1 \kappa_1 + c_2 \kappa_2) d\tau}{\int (c_1 \kappa_1 + c_2 \kappa_2)^2 d\tau}$$

ни оламиз. Тегишли математик амалларни бажариб қуйидагини оламиз.

$$E = \frac{c_1^2 \int \kappa_1 \hat{H} \kappa_1 d\tau + c_1 c_2 \int \kappa_1 \hat{H} \kappa_2 d\tau + c_2 c_1 \int \kappa_2 \hat{H} \kappa_1 d\tau + c_2^2 \int \kappa_2 \hat{H} \kappa_2 d\tau}{c_1^2 \int \kappa_1^2 d\tau + c_1 c_2 \int \kappa_1 \kappa_2 d\tau + c_2 c_1 \int \kappa_2 \kappa_1 d\tau + c_2^2 \int \kappa_2^2 d\tau} \quad (2.5)$$

Ёзувни ихчамлаштириш учун (2.5) га кирган интегралларни қуйидаги символлар билан белгилаймиз (алмаштирамиз).

$$\int \kappa_1 \hat{H} \kappa_1 d\tau = H_{11} \quad (2.6) \quad \int \kappa_2 \hat{H} \kappa_2 d\tau = H_{22} \quad (2.8)$$

$$\int \kappa_1 \hat{H} \kappa_2 d\tau = H_{12} \quad (2.7) \quad \int \kappa_2 \hat{H} \kappa_1 d\tau = H_{21} \quad (2.9)$$

$$\int \kappa_1^2 d\tau = S_{11} \quad (2.10) \quad \int \kappa_2^2 d\tau = S_{22} \quad (2.11)$$

$$\int \kappa_1 \kappa_2 d\tau = S_{12} \quad (2.12)$$

$$\int \kappa_2 \kappa_1 d\tau = S_{21} \quad (2.13)$$

(2.12) ва (2.13) дан

$$S_{21} = S_{12} \quad (2.14)$$

эканлиги келиб чиқади. Гамильтон операторининг эрмитлик хоссасига асосан

$$H_{21} = H_{12} \quad (2.15)$$

(2.5) га (2.14) ва (2.15) ни ҳисобга олиб (2.6)-(2.13) интегралларнинг символларини қўйиб

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (2.16)$$

ни оламиз. (2.4) га кирувчи c_1 ва c_2 коэффицентлар номаълум бўлганлиги учун функция ҳам номаълумдир. Шунинг учун, (2.16) орқали E ни ҳисоблаш мумкин эмас. Бу номаълум

коэффициентларни топиш учун вариациялаш қоидасидан фойдаланамиз. Бу қоидага кўра (2.4) кўринишдаги функция c_1 ва c_2 нинг маълум қийматларида минимал энергияни беради (яъни шу функцияни Шредингер тенгламасига қўйиб E ни топсак). E нинг c_1 ва c_2 ларнинг функцияси сифатида минимал қийматга эга бўлиш шarti маълум, функциянинг ҳар бир мустақил ўзгарувчи (c_1 ва c_2) бўйича олинган хусусий ҳосилалари нолга тенг бўлиши керак.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2=const} = 0 \text{ ва } \left(\frac{\partial E}{\partial c_2}\right)_{c_1=const} = 0$$

Шунинг учун ҳам, (2.16) кўринишдаги E нинг c_1 ва c_2 бўйича хусусий ҳосилаларини олиб уларни нолга тенглаштирамиз. Олдин c_2 ни доимий деб қараб c_1 бўйича ҳосилани топамиз.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2} = \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}) - (c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} = 0$$

Ҳосила нолга тенг бўлиши учун касрнинг сурати нолга тенг бўлиши керак.

Бундан

$$(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}) = (c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})$$

келиб чиқади. Бу тенгламанинг ҳар иккала томонини

$$c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}$$

га бўлиб,

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) \quad (2.17)$$

ни оламиз. (2.17) ифоданинг ўнг томонидаги касрни (2.16) формула билан солиштириб қуйидагини оламиз.

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = E(c_1 S_{11} + c_2 S_{12})$$

c_1 ва c_2 лар қатнашган ҳадларни алоҳида-алоҳида ажратиб қуйидагини ҳосил қиламиз.

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (2.18)$$

c_1 ни доимий деб олиб (2.16) ни c_2 бўйича интеграллаб юқоридагига ўхшаш

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (2.18)^*$$

ни оламиз.

(2.18) ва (2.18)* тенгламалар икки номаълумли (c_1 ва c_2) иккита чизиқли тенгламадан иборат бўлган бир жинсли тенгламалар системасини ташкил қилади (хамма эркин ҳадлари

нолга тенг бўлган чизиқли тенгламалар системасига бир жинсли деб айтилади). Тенгламалар ўриндош яъни, уларни биргаликда ечиш мумкин бўлиши учун системанинг аниқловчиси нолга тенг бўлиши керак.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.19)$$

(2.18) ва (2.18)* тенгламаларга асрий тенгламалар дейилади, (2.19) аниқловчи эса- асрий аниқловчи деб аталади (бу номларнинг келиб чиқишига сабаб, шунга ўхшаш тенгламаларнинг планеталар ҳаракатини ифодалашда ишлатилишидир). (2.6)-(2.12) белгилашларни ҳисобга олиб (2.19) аниқловчини қуйидагича ёзиш мумкин.

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

Индексдаги сонлар қаторнинг (биринчиси) ва устуннинг (иккинчиси) номерлари билан мос келади. Демак, икки ҳадли МО ни ахтаришда иккинчи тартибли аниқловчини оламиз ва бу аниқловчининг ҳар бир элементи $H_{ij} - ES_{ij}$ шаклида ёзилади. (2.4) функция билан унинг аниқловчиси ўртасидаги мосликни n -атом орбиталарининг чизиқли комбинациясидан иборат бўлган функция учун ҳам умумлаштириш мумкин. Бу ҳолда аниқловчи n -тартибли бўлади.

$$|H_{ij} - ES_{ij}| \quad (2.20)$$

Шунинг учун ҳам, кўп ҳолларда E учун ёзилган ифодани дифференциаллашнинг ҳожати йўқ ва асрий тенгламаларни ҳамда асрий аниқловчини бирданига ёзиш ўринлидир. Масалан, H_3^+ иони учун АОЧК усулида тузилган МО қуйидаги кўринишда бўлади. $\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + c_3\kappa_3$ Шунинг ўзидан бирданига (2.19) кўринишдаги асрий аниқловчини оламиз.

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

Бу аниқловчи учта илдизга эга E_1, E_2 ва E_3 . Буларнинг ҳар бирини тўлқин функциясига c_1, c_2 ва c_3 коэффициентларнинг тўплами мос келади.

$$E_1 \rightarrow c_1^I, c_2^I, c_3^I \rightarrow \psi_1 = c_1^I \kappa_1 + c_2^I \kappa_2 + c_3^I \kappa_3$$

$$E_2 \rightarrow c_1^{II}, c_2^{II}, c_3^{II} \rightarrow \psi_2 = c_1^{II} \kappa_1 + c_2^{II} \kappa_2 + c_3^{II} \kappa_3$$

$$E_3 \rightarrow c_1^{III}, c_2^{III}, c_3^{III} \rightarrow \psi_3 = c_1^{III} \kappa_1 + c_2^{III} \kappa_2 + c_3^{III} \kappa_3$$

(2.19) аниқловчини янаям ихчамлаштириш мумкин $S_{ii} = S_{11} = S_{22} = 1$ (бу атом тўлқин функцияларини нормалаштириш шартидан келиб чиқади). (2.19) даги биргина S_{12} қопланиш интегрални индексларга мухтож эмас, шунинг учун ҳам, уни S деб белгилаймиз. $H_{ii} = H_{11} = H_{22}$ чунки, κ_1 ва κ_2 функциялар $1s$ -ҳолатдаги бир хил атомлар яъни водород атомлари учундир. $H_{11} = H_{22}$ ни α орқали белгилаймиз. H_{12} интегрални β деб белгилаймиз. Шундан кейин (2.19) аниқловчи қуйидаги кўринишни олади.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} \quad (2.21)$$

(2.21) кўринишдаги аниқловчи диогоналга нисбатан симметрикдир. Уни ёйиб E га нисбатан иккинчи даражали тенгламани оламиз.

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2$$

ёки

$$\alpha - E = \pm(\beta - ES)$$

Квадрат тенгламанинг иккита илдизини мос равишда E_S ва E_A деб белгилаймиз.

$$E_S = (\alpha + \beta) / (1 + S) \quad (2.22)$$

$$E_A = (\alpha - \beta) / (1 - S) \quad (2.23)$$

Худди кутилганидай молекуланинг турғунлиги ҳақидаги масалани ечган вақтда энергиянинг қатъий аниқланган қийматлари, яъни квант механикаси қонунларига бўйсинувчи системалар учун мумкин бўлган Шредингер тенгламасининг хусусий қийматлари борлиги ҳақидаги хулосага келамиз. Молекула тўлқин функциясининг коэффицентларини аниқлаймиз. Иккита бир жинсли тенгламадан (2.18) ва (2.18)* лардан учта c_1 , c_2 ва E номаълумни топиш мумкин эмас, фақат улардан биттасини ва қолган иккитасининг нисбатини топиш мумкин холос. E ни топиб c_1/c_2 нинг нисбатини олиш мумкин. (2.18) ни

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) = -c_2(H_{12} - ES_{12})$$

Кўринишда ёзиб унинг иккала томонини (-1) га кўпайтирамиз.

$$\begin{aligned}
& -c_1(H_{11} - ES_{11}) = c_2(H_{12} - ES_{12}) \text{ ёки} \\
& c_1(ES_{11} - H_{11}) = c_2(H_{12} - ES_{12}) \text{ ва бундан} \\
& \frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{12} - ES_{12}}{E - H_{11}} = \frac{\beta - ES}{E - \alpha} \text{ ни оламиз.}
\end{aligned}$$

Бу ифодадаги E ўрнига унинг битта қиймати E_S ни ((2.22) дан) қўйиб қуйидагини оламиз (бу ерда $S_{11} = 1$ эканлиги ҳисобга олинган).

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\beta - \frac{\alpha S + \beta S}{1+S}}{\frac{\alpha + \beta}{1+S} - \alpha} = \frac{\beta + \beta S - \alpha S - \beta S}{\alpha + \beta - \alpha S - \alpha} = 1$$

ёки

$$c_1 = c_2 = c_S \quad (2.24)$$

Худди шунга ўхшаш (2.18)* ва (2.23) орқали иккинчи мумкин бўлган нисбатни оламиз.

$$\frac{c_1}{c_2} = -1 \text{ ёки } c_1 = -c_2 = c_A \quad (2.25)$$

(2.24) ва (2.25) ни (2.4) га қўйсак бу, H_2^+ молекуласи учун Шредингер тенгламасининг иккита ечими борлигига яъни, иккита молекуляр орбиталь борлигига олиб келади.

$$\psi_S = c_S(\kappa_1 + \kappa_2) \quad (2.26)$$

ва

$$\psi_A = c_A(\kappa_1 - \kappa_2) \quad (2.27)$$

c_S ва c_A коэффицентларнинг сон қийматларини аниқлаш учун нормалаштириш шартидан фойдаланамиз.

$\int |\psi_S|^2 d\tau = 1$ Бунга ψ_S нинг қийматини (2.26) дан олиб қўямиз.

$$\int c_S^2 (\kappa_1 + \kappa_2)^2 d\tau = c_S^2 [\int \kappa_1^2 d\tau + 2 \int \kappa_1 \kappa_2 d\tau + \int \kappa_2^2 d\tau] = 1$$

Квадрат кавслар ичидаги биринчи ва учинчи қўшилувчиларнинг қийматлари бирга тенг чунки, κ_1 ва κ_2 функциялар нормаланган функциялардир. Иккинчи қўшилувчининг интегралли, қопланиш интегралли S га тенг. Демак,

$$c_S^2 [1 + 1 + 2S] = 1 \text{ ёки } c_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (2.28)$$

Худди шунга ўхшаш ψ_A функциянинг нормалаштириш шартидан

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (2.29)$$

келиб чиқади. Одатда S интегралини бир сонига нисбатан инобатга олмайдилар (H_2^+ ва H_2 лар учун бу интегралнинг қиймати кичкина эмас бошқа ҳолларда уни ҳисобга олмаслик тўғридир) U ҳолда

$$c_A = c_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2.30)$$

Бундан ва (2.26) ҳамда (2.27) лардан иккита молекуляр орбитални оламиз; Энергияси E_S бўлган

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\kappa_1 + \kappa_2) \quad (2.31)$$

ва энергияси E_A бўлган

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\kappa_1 - \kappa_2) \quad (2.32)$$

Ядролари бир хил бўлган молекулалар учун бу натижани жуда осон йўл билан олиш мумкин эди, лекин бу ерда, H_2^+ молекуласининг мисолида, усулнинг ўзига хос хусусияти яъни, нисбатан мураккаб бўлган молекулалар учун ҳисоблашнинг характерли томонлари кўрсатилган. Учта номаълум катталиқни c_1 , c_2 , ва E ни топиш учун (2.18), (2.18)* тенгламалар ва нормалаштириш шарти ишлатилди. Асрий тенгламалар E га нисбатан квадрат тенгламалар бўлганлиги учун, энергия учун иккита қиймат яъни, E_S ва E_A ҳамда c_1 ва c_2 коэффициентларнинг иккита тўплами, $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ва $\frac{1}{\sqrt{2}}$ c_1 учун ҳамда $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ва $-\frac{1}{\sqrt{2}}$ c_2 учун ва мос равишда иккита ψ_S ва ψ_A молекуляр орбиталлар табиий равишда келиб чиқади. Шрёдингер тенгламасининг ечимларидан бу орбиталлар ўзаро ортогонал эканлиги ҳам келиб чиқади.

$$\int \psi_S \psi_A d\tau = 0$$

Бунга жуда осон ишонч ҳосил қилиш мумкин.

$$\int \psi_S \psi_A d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{2}} (\kappa_1 + \kappa_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\kappa_1 - \kappa_2) = \frac{1}{2} [\int \kappa_1^2 d\tau - \int \kappa_2^2 d\tau] = 0$$

(Юқорида кўрганимиздек бу функциялар нормаланган бўлгани учун ўрта қавс ичидаги интегралларнинг ҳар бирини қиймати бирга тенг)

Ҳар иккала МО ҳам Шрёдингер тенгламасининг вариациялаш қоидасига кўра топилган тақрибий ечимлари бўлади. Энергияси кичкина бўлган буларнинг бири (ψ_S) молекуланинг асосий ҳолатига, иккинчиси (ψ_A) эса энергияси шунга энг яқин бўлган юқори энергетик ҳолатига тегишлидир.

Энергия учун ёзилган (2.22) ва (2.23) ифодаларни батафсил қараймиз. Уларга матрица элементлари деб аталган ҳадлар киради (бундай деб аталишига сабаб улардан (2.19) аниқловчининг матрицаси тузилган).

$$H_{11} = H_{22} = \alpha, \quad H_{12} = H_{21} = \beta \quad \text{ва} \quad S_{12} = S_{21} = S$$

Бу ҳамма элементлар молекулани ташкил этган атом ядролари ўртасидаги масофа R_{AB} га боғлиқ.

$H_{11} = H_{22} = \alpha$ га кулон интегралли дейилади, чунки у, квант механикасининг тилида заррачалар орасидаги ўзаро таъсирни ифодалайди. Бу ўзаро таъсир қуйидаги энергияларни ўз ичига олади; асосий ҳолатда турган

водород атомининг электрон энергияси, ядроларнинг бир-бири билан ўзаро кулон итаришиш энергияси ва иккинчи протон билан биринчи протонни ўраб турган электрон булутининг кулон ўзаро таъсир энергияси. (H_2^+ молекуласида битта электрон бўлганлиги учун ядролар ўртасидаги ўзаро итаришиш энергияси бирданига кулон интегралига кириб кетади) Кўп электронли молекулаларда олдин, орбиталь энергияларнинг йиғиндиси ҳисобланади кейин эса унга ядролар ўртасидаги итаришиш энергияси қўшилади).

$$\alpha = -\frac{1}{2} + (1 + \frac{1}{R})e^{-2R} \text{ а.б.э.} \quad (2.33)$$

бу ерда биринчи ҳад $(-1/2)$ асосий ҳолатда турган водород атомининг атом бирликларидаги энергияси, яъни

$$E_{1s}(H) = -\frac{e^2}{2a_0} = -\frac{1}{2} \text{ а.б.э.}$$

(Бундан $|2E_{1s}(H)| = 1$ а.б.э., яъни биринчи Бор орбитасидаги электроннинг иккиланган энергияси $1 \text{ а.б.э.} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ Ж}$ эканлиги келиб чиқади).

Ядролар орасидаги масофа молекула турғун бўлгандаги масофага яқин бўлганда, бу интеграл манфий, ядролар орасидаги масофа катта бўлганда эса (бу ҳолда ядролар ўртасидаги итаришиш кичкина бўлади) интеграл электроннинг АО лидаги энергиясига тенг бўлади $(-1/2 \text{ а.б.э.})$. Шунинг учун ҳам, нол яқинлашишда у, электроннинг атомдаги энергиясига тенг деб қабул қилинади. Фақат ядролар орасидаги масофа r_e га нисбатан жуда кичик бўлганда бу энергия мусбат ва чексиз ортади.

$H_{12} = H_{21} = \beta$ га алмашиш ёки резонанс (ковалент) интегралли дейилади.

$$\beta = [-\frac{1}{2} + \frac{1}{R}]S - (R+1)e^{-R} \text{ а.б.э.} \quad (2.34)$$

β интегралли билан ифодаланган энергиянинг классик физикада ўхшаши йўқ. Резонанс интегралли $\beta = H_{12} = \int \kappa_1 \hat{H} \kappa_2 d\tau$ да κ_1 ва κ_2 функциялар учун электроннинг координатлари ҳар хил, худди шундай r_{A1} ва r_{B1} масофалар ҳам ҳар хил. β интегралли электрон А ядродан В ядрога ўтиши мумкин бўлганлиги, унинг иккита ядро ҳосил қилган майдонда ҳаракат қилиши мумкин бўлгани учун бундай ҳаракат натижасида у, ядроларни "алмаштириб" яъни, κ_1 ҳолатини κ_2 га "алмаштириш" натижасида ҳосил бўладиган қўшимча энергияни умумий энергиянинг камайишига қўшган улушини (ҳиссасини) ифодалайди. Бу интеграл чексизликда нолга тенг, қолган ҳамма масофаларда (жуда кичкина масофалардан ташқари) - манфийдир. Фақат жуда кичик масофаларда мусбат ва чексиз кўпаяди. Бу энергиянинг улуши кимёвий боғнинг энергиясини аниқлайди, у қанча катта бўлса боғ шунча мустаҳкам бўлади.

$S_{12} = S_{21} = S$ га қопланиш интегралли дейилади. Бу интеграл молекуляр орбиталь ҳосил қилувчи АО лари қопланиш даражасининг ўлчами бўлиб ҳисобланади.

$$S = \left(\frac{1}{2}R^2 + R + 1\right)e^{-R} \quad (2.35)$$

Қопланиш интегралли ўлчамсиз (бирликка эга бўлмаган) катталиқ. $R_{AB} = 0$ бўлганда $S = 1$ га тенг ва аксинча R_{AB} нинг кўпайиши билан нолга интилади. Молекулани ташкил этган атомлар орасидаги нормал масофаларда қопланиш интегралли қанча катта бўлса, "алмашиш" интегралли ҳам абсолют қиймати жиҳатидан шунча катта бўлади. Шунинг учун ҳам, МО ни ҳосил қилувчи АО лар бир-бирини қанча кўп қопласа, МО шунча мустаҳкам бўлади дейиш қабул қилинган. Максимал қопланиш қоидасининг асосида ана шу даъво ётибди. Шундай қилиб, МО ларни ҳосил бўлишида АО ларининг максимал қопланиш талаби, молекулани ташкил этган атом ядроларининг ўзаро жойлашиши, уни энг турғун ҳолатини таъминлаш талаби билан узвий боғлиқдир. α , β ва S интегралларининг ядролар орасидаги масофага қандай боғлиқлигини билган ҳолда, энергиялари E_S ва E_A бўлган МО ларни қандай жойлашганлигини топиш мумкин. Жуда қисқа масофалардан ташқари бошқа ҳамма масофаларда $\beta < 0$. Бунинг натижасида $E_S < E_A$. Шунинг учун E_S , H_2^+ молекуласининг асосий ҳолатига, E_A эса биринчи қўзғалган ҳолатига мос келади.

2.2.4. H_2^+ МОЛЕКУЛАСИНИНГ АСОСИЙ ҲОЛАТИ. ПОТЕНЦИАЛ ЭГРИЛИК. КИМӨВИЙ БОҒ.

H_2^+ молекуляр ионининг асосий ҳолатини, яъни унинг физикавий нуқтаи-назардан турғунлигининг сабабларини қараймиз. (2.22) формула унга (2.33) - (2.35) лардан α , β ва S интегралларнинг қийматларини ўрнига қўйгандан кейин, молекуланинг электрон энергиясини ядролар орасидаги масофанинг функцияси сифатида ҳисоблайдиган ифодани беради.

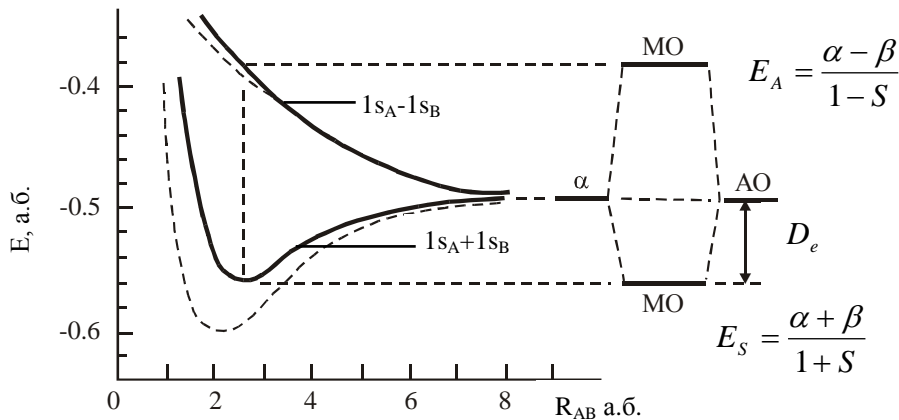
$$E_S(R) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} + \frac{(R+1)e^{-2R} - R(R+1)e^{-R}}{R\left[1 + R + \frac{1}{3}R^2\right]e^{-R} + 1} \quad (2.36)$$

бу ерда R ва E_S лар атом бирликларида ифодаланган. Ҳар хил R лар учун E_S ни ҳисоблаб асосий ҳолат учун потенциал эгриликни чизиш мумкин. Минимумга эга бўлган бу эгрилик турғун ҳолатнинг эгрилиги бўлади (2.4 - расм). $R \rightarrow \infty$ да система водород атоми ва протонга ажралади, E_S энергия эса $-1/2$ атом бирлигидаги энергияга яъни, асосий ҳолатдаги водород атомининг энергиясига интилади. $R \rightarrow 0$ да энергия чексиз ортади.

Потенциал эгриликнинг минимумига тўғри келган абциссанинг қиймати ядролар оралиғидаги энг турғун масофани кўрсатади. Бу $R = r_e = 2,157$

атом бирлигидаги масофага тенг ($1,32 \text{ \AA}$). $R = r_e$ бўлганда асосий ҳолатнинг энергияси яъни, қатъий аниқланган электрон сатҳнинг E_S энергиясини оламиз. Эгрилик минимумига тўғри келадиган энергия билан ядролари бири-бирдан чексиз узоклашган ҳолатдаги молекуланинг энергияси орасидаги фарқ, диссоциялаш энергиясини беради.

$$D_e = E(\infty) - E(r_e) = -1/2(a.б.э.) - E_S = 0,0648 \text{ а.б.э.}$$



2.4 - расм. H_2^+ ионининг биринчи икки ҳолати. Асосий ва итаришиш ҳолатларининг потенциал эгриликлари (а) ва қопланиш интегрални ҳисобга олинган ҳамда ҳисобга олинмаган ҳоллардаги ион энергетик сатҳларининг схемаси (б).

_____ - (2.22) ва (2.23) формулалар ёрдамида ҳисобланган эгрилар;

----- - Шредингер тенгламасининг аниқ ечимига мос келувчи эгрилар

Тажриба қуйидаги аниқ қийматларни беради: $r_e = 2 \text{ а.б.м. } (1,06 \text{ \AA})$ ва $D_e = 0,1024 \text{ а.б.э. } (2,79 \text{ эВ})$. Бу катталикларнинг тажрибада топилган ва ҳисобланган қийматлари тартиб жиҳатидан бир хил ҳамда потенциал эгрилик ҳам ҳақиқийсига яқин. Шундай қилиб, тўлқин функцияси

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\kappa_1 + \kappa_2)$$

жуда аниқ бўлмаса ҳам, ҳақиқий тўлқин функциясининг асосий хусусиятларини ўзида акс эттиради, шу жумладан унинг симметриясини ҳам. Шундай ва бундан аниқроқ функциялар билан энергияни ҳисоблаш учун Шредингер тенгламаси фақат битта ўзаро таъсирни, яъни электрон билан ядролар ўртасидаги кулон ўзаро таъсирни ҳисобга олади. Тажриба билан ҳисоблаш натижаларининг мос бўлиши молекуладаги боғ айнан электрик табиатга эга бўлган кучлар ҳисобига ҳосил бўлишини кўрсатади. Бошқа ҳеч қандай кимёвий кучлар йўқ.

Тўлқин функцияси ψ_S га боғловчи МО дейилади. Бу МО нинг хоссаларини чуқурроқ қараймиз. Қуйидаги 2.5, а - расмда узлукли чизиқ билан κ_1 ва κ_2 атом орбиталлари, узлуксиз чизиқ билан эса ψ_S МО

кўрсатилган. АО лар ва МО А ва В ядролар орасидаги масофанинг функциялари сифатида чизилган. Шу расмнинг пастки қисмида электрон зичликнинг топографик картани эслатувчи шартли контурининг (чегарасининг) диаграммаси берилган. ψ_s орбитал ва $|\psi_s|^2$ электрон зичлик ўқ симметриясига эга (молекула турғун конфигурациясининг $D_{\infty h}$ симметрияси билан аниқланувчи). Симметрия хоссаларига қараб МО лар ҳар хил номлар билан аталади. ψ_s МО га σ - орбиталь дейилади. Ядролар оралиғида ψ_s ва $|\psi_s|^2$ нинг қийматлари уларнинг алоҳида олинган атом орбиталига тегишли қийматидан катта. Мос равишда бу ерда электрон булутнинг ҳам қиймати каттадир. Бу ҳодиса боғловчи МО лар учун хос бўлиб у, электронни ядролар орасидаги соҳада бўлиш эҳтимоли катталигини кўрсатади. Ядролар оралиғидаги манфий заряд иккала ядронинг мусбат зарядларини ўзига тортади, шу билан бирга бу заряд, ядроларни бир-биридан тўсиб (экранияб) уларнинг ўзаро итаришишни камайтиради. Бунинг натижасида молекуланинг иккита ядроси майдонида электроннинг энергияси, атомдаги электрон энергиясига қараганда ниҳоятда камаяди. Электрон энергиясининг камайиши унинг потенциал ва кинетик энергиялари ўзгаришининг натижасидир. Атом учун тўғри бўлган вириал теоремаси молекула учун ҳам тўғри (аниқ тўлқин функцияси учун ҳисобланган E , U ва T лар вириал теоремасини қаноатлантиради).

$$E = -\bar{T} = \frac{1}{2} \bar{U}$$

Молекула ҳосил бўлганда электроннинг ўртача кинетик энергияси \bar{T} кўпаяди, чунки электрон иккита ядро ҳосил қилган майдонда атомдагига қараганда тезроқ ҳаракат қилади. Лекин, электроннинг иккита ядрога тортилиши туфайли унинг ўртача потенциал энергияси кескин камаяди $\bar{U} = -2\bar{T}$. Электроннинг тўлиқ энергияси $E = \bar{T} + \bar{U}$ ни камайишига сабаб, унинг потенциал энергиясини кескин камайишидир. Шунинг учун ҳам, икки ядродан ва битта электрондан иборат система, ажратилган ядролардан иборат системага қараганда турғун бўлади. Бошқача қилиб айтганда, электроннинг потенциал энергиясини камайиши ҳисобига кимёвий боғ ҳосил бўлади. Кимёвий боғнинг характерли хусусияти шундан иборатки, унда электрон, молекулани ташкил этган ҳамма атом ядролари (H_2^+ да иккита ядронинг) томонидан умумийлаштириб олинади. Бундай боғ ковалент боғ деб аталади бу, молекуланинг иккала ядроси электронга бир хил даражада эгалик қилади деганидир. Иккала ядрони ҳам умумий электрон булут ўраб олади.

Электрон булутнинг симметрия хоссасига кўра, ҳосил бўлган боғга σ - боғ дейилади. Кимёвий (ковалент) боғнинг ҳосил бўлишига асосий сабаб электронларнинг тўлқин хоссасига эга бўлишидир. (2.22) формуладаги кулон ва алмашиш интегралларининг ролини таҳлил қилиш орқали бунга ишонч ҳосил қилиш мумкин. Бирга (бир сонига) нисбатан жуда кичик бўлганлиги

учун қопланиш интегралли S нинг қийматини этиборга олмаслик ҳисобига формулани содалаштирамиз. У ҳолда,

$$E_S \cong \alpha + \beta \quad (2.37)$$

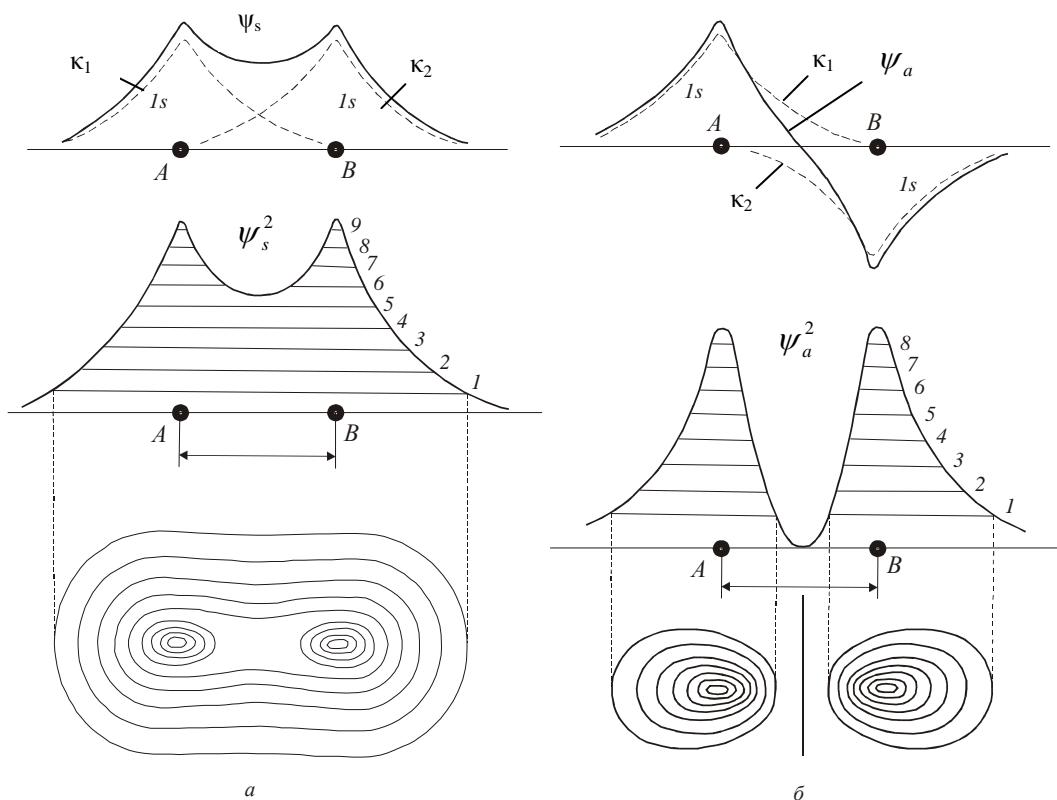
бўлади. (2.37) ни диссоциялаш энергияси учун ёзилган ифодага қўйиб

$$D_e = E_{(\infty)} - E_{(r_e)} = E(H) - E_S \text{ дан } D_e \cong E(H) - \alpha - \beta \text{ ни оламиз.}$$

Лекин ядролар орасидаги масофа r_e га тенг бўлганда, α интегралли тақрибан электроннинг атом орбиталидаги энергиясига, яъни $E(H)$ га тенг. Бундан

$$D_e \cong -\beta \quad (2.38)$$

эканлиги келиб чиқади. Агар, электроннинг ядролар билан ўзаро таъсири натижасида электронни ҳолатлари ўртасида (электрон ядроларни алмаштириб туради) квантмеханик "алмашиш" ҳодисаси (эффекти) бўлмаганда эди, бу ўзаро таъсир фақат классик ўзаро таъсирдан иборат бўларди. Бунинг натижасида алмашиш интегралли β нолга тенг бўлиб бундан эса $D_e \approx 0$ эканлиги келиб чиқарди. Бу эса ўз навбатида, атомлардан турғун молекула ҳосил бўлмайди деган хулосага олиб келарди. Шундай қилиб, ядро ва электрон ўртасида фақат кулон ўзаро таъсир кучи мавжуд лекин, электроннинг квантмеханик (тўлқин) хоссаси, молекуладаги заряднинг тақсимланиши тўлқин функцияси ψ нинг квадрати орқали ифодаланишида намоён бўлади (ўз аксини топади) ва бу тақсимланиш система энергиясининг камайишига, кимёвий боғ ҳосил бўлишига олиб келади. H_2^+ молекуласида кимёвий боғ ҳосил бўлишининг сабаби, биргина электроннинг ядролар томонидан умумлаштирилганлигидадир. Демак, кимёвий боғ иккита умумий электрон жуфти орқали ҳосил бўлади деган ва кимёда чуқур ўрнашиб қолган Льюиснинг тасаввурини тўғрилиги бу ҳолда, тажрибанинг натижалари билан тасдиқланмайди. Шунинг учун ҳам гап, умумий электронларнинг сонидан эмас балки, уларнинг молекулани ҳосил қилувчи атомлар орасида тақсимланишидадир. Бундай тақсимланиш натижасида электронлар атом системасидан молекуляр системага ўтган вақтда уларнинг ўртача потенциал энергияси камайсин.



2.5 - расм. H_2^+ молекуласининг АО лардан тузилган молекуляр орбиталлари. а)-боғловчи; б)-бўшаштирувчи; ----- А ва В атомларнинг тўлқин функциялари; _____ молекуляр электроннинг тўлқин функцияси.

2.2.5. H_2^+ МОЛЕКУЛАСИНИНГ ИТАРИШИШ ҲОЛАТИ

Битта электрон ва иккита ядродан иборат бўлган системанинг иккинчи мумкин бўлган ва ψ_A молекуляр орбитали билан ифодаланадиган ҳолати, кўзгалган ҳолатидир. Бу ҳолатда энергия

$$E_A = (\alpha - \beta) / (1 - S) \text{ ёки тақрибан } E_A \cong \alpha - \beta \quad (2.39)$$

$R \rightarrow \infty$ интилганда $\beta \rightarrow 0$ ва $E_A(\infty) = \alpha = E(H)$. R нинг бошқа қийматларида $\beta < 0$ ва $E_A > \alpha = E(H)$, бошқача қилиб айтганда, атомлар бирига яқинлашган вақтда ψ_A ҳолатда системанинг энергияси, алоҳида-алоҳида ҳолатдаги атомларнинг энергиясига караганда тўхтовсиз ошади. (2.23) ёрдамида ҳисобланган системанинг потенциал эгрилиги $E_A(R)$ (2.4 а - расмдаги узлукли чизик) аниқ ечим асосида қурилган потенциал эгрилик билан жуда яхши мос келади. Бу эгрилик, минимумга эга бўлмаган эгриликдир. dE_A/dR ҳосила ҳамма жойда манфий, бу эса, атомлар орасидаги ихтиёрӣ масофада итаришиш кучлари устунлик қилади, ва бунинг натижасида турғун молекуланинг ҳосил бўлиши мумкин эмас деганидир. Бу натижа тўлқин функцияси кўринишини таҳлил қилиш орқали тушунтирилади.

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 - \kappa_2)$$

2.5 б - расмда ҳар хил ишорага эга бўлган атом тўлқин функциялари ва уларнинг чизикли комбинациясидан тузилган тўлқин функцияси ψ_A тасвирланган. Ядроларни бирлаштирувчи ўқнинг ўртасида $\psi_A = 0$ демак, бу марказ тугун нуқтаси вазифасини бажаради ва бу ерда функциялар ўз ишорасини ўзгартиради. Нафақат шу нуқтада балки, ундан ўтувчи ва ўққа перпендикуляр бўлган текисликда (тугун текислиги) ҳам тўлқин функцияси ва электрон зичлик нолга тенг. Ҳақиқатан ҳам бу текисликнинг ихтиёрий нуқтасида ва худди шундай ядроларни боғловчи ўқнинг ўртасида электроннинг иккала ядродан ҳам узоклиги бир хил бўлади $r_{A1} = r_{B1}$. Бу ҳолда,

$$\kappa_{100} = R_{10}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

га асосан $\kappa_1 = \kappa_2$ ва

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 - \kappa_2) = 0$$

Шундай қилиб, тугун текислигидаги электрон зичлиги нолга тенг. Бу ψ_A типдаги МО да ядролар оралиғидаги фазода электрон зичлигининг камайганини билдиради. Бунинг натижасида ядролар орасидаги итаришиш кучлари уларнинг электрон билан ўзаро тортишиш кучларига нисбатан устунлик қилади. Бу ҳолда электрон зичликнинг тақсимланиши (2.5 б - расмга қаранг) потенциал энергиянинг кескин ортиши ҳисобига система энергиясининг ортишига олиб келади. Агар, қандайдир куч ишлатиб ядролар ва электрон яқинлаштирилса ва бундан сўнг ўз холига қўйилган система бир-бири билан итаришиш ҳисобига ажралиб кетади ва бунинг натижасида $1s$ ҳолатдаги водород атоми ва протон ҳосил бўлади. Электрон зичликнинг бундай тақсимланиши натижасида кимёвий боғ ҳосил бўлмайди. Шунинг учун ҳам, ψ_A антибоғловчи ёки бўшашувчи МО дейилади. Бу МО ҳам ўқ симметриясига (молекула ҳосил қилувчи атом ядроларини, протонларни бирлаштирувчи ўқ) эга бўлганлиги учун, у ҳам σ -типдаги орбиталга киради.

2.2.6. ЯДРОЛАРИ БИР ХИЛ БЎЛГАН ИККИ АТОМЛИ МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАРИ

Кўп электронли атомларнинг электрон конфигурацияларини тузиш учун водородга ўхшаш атомларнинг атом орбиталлари ишлатилганидай, бир электронли молекула H_2^+ ионининг орбиталлари бир хил ядрога эга бўлган кўп электронли молекулаларнинг электрон конфигурациясини тузиш учун асос бўлиб хизмат қилади.

Ҳозиргача МО ларни тузиш учун базис сифатида $1s$ АО лари ишлатилди ва бунинг натижасида иккита МО ψ_S ва ψ_A лар олинди. Биринчи

кўзғалган ҳолатдан ташқари энергияси юқори бўлган бошқа МО ларни ҳосил қилиш учун кўп сонли кўзғалган АО ларини, масалан $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ ва бошқа АО ларни иштирок қилдириш керак. Ҳосил қилинган МО ларнинг сони, базис функциялари сифатида ишлатилган АО ларнинг сонига тенг бўлади. Масалан иккита водород атомининг $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ва $2p_z$ орбиталларини ишлатиб, H_2^+ молекуласининг 10 та МО ини ҳосил қиламиз. Молекуляр орбиталлар энергиясига, боғловчилик хоссасига ва симметриясига қараб типларга (турларга) бўлинади.

Боғловчилик хоссаси. Молекуляр орбиталларни боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталларга бўлиниши, МО га ўтувчи электрон, боғ ҳосил бўлишига қандай таъсир кўрсатишига асосланган. Боғловчи орбиталда электроннинг энергияси унинг тегишли АО идаги энергиясига қараганда кам бўлади ва бунинг натижасида атомлар орасида боғ ҳосил бўлади ёки мустақкамланади. Бўшаштирувчи МО да электроннинг энергияси унинг тегишли АО идаги энергиясига қараганда юқори бўлади, бошқача қилиб айтганда, бу боғнинг ҳосил бўлиши кўшимча энергия сарфлаш билан боғлиқ. Бунинг натижасида боғ ҳосил бўлмаслиги, молекуланинг турғунлиги камайиши, бўшашиши мумкин. Молекулаларда боғловчи ва бўшаштирувчи МО лардан ташқари боғламайдиган МО лар ҳам бўлади. Бундай МО даги электроннинг энергияси, амалда унинг тегишли АО идаги энергиясидан фарк қилмайди ($E_i \cong \alpha$). Молекуляр орбиталларни боғловчилик хоссаларига қараб бўлганда, шуни эсдан чиқармаслик керакки, электронни бу орбиталларнинг ихтиёрий бировидан шу жумладан, бўшаштирувчи орбиталдан ажратиб олиш, кўшимча энергия сарфлашни талаб қилади (молекуланинг ионлаш потенциали орқали ифодаланувчи ионлаштириш энергияси). Эркин электронни тўлмаган ташқи орбиталга, ҳатто бўшаштирувчи орбиталга ўтиши, маълум миқдордаги энергиянинг ажралиб чиқиши орқали амалга ошиши мумкин.

Электроннинг молекуладаги энергияси билан атомдаги энергияси орасидаги муносабатни, схема кўринишида ифодалаш мумкин (2.4 а - расм). Бунинг учун асосий ва кўзғалган ҳолатларга тегишли потенциал эгриликларнинг ўнг томонидан, H_2^+ системанинг ва ўзаро таъсир этмаётган атомларнинг энергияларига тўғри келувчи горизонтал чизиқлар ўтказамиз. Бунинг натижасида боғловчи ва бўшаштирувчи МО ларнинг энергетик сатҳларини диаграммасини оламиз. Шу ернинг ўзида $1s$ ҳолатдаги А ва В водород атомларининг АО ларида турган электроннинг энергетик сатҳлари битта горизонтал орқали кўрсатилган. Атом орбиталнинг энергетик сатҳи билан боғловчи МО нинг энергетик сатҳи орасидаги масофа, АО билан бўшаштирувчи МО орасидаги масофага қараганда бир мунча кичик, бу (2.22) ва (2.23) муносабатлардан келиб чиқади. Шунинг учун ҳам, боғловчи

орбиталдаги электрон уни мустаҳкамлашига қараганда, бўшаштирувчи орбиталда электрон боғни кўпроқ бўшаштиради

Орбиталларнинг симметрияси. Молекуляр орбиталнинг симметрияси унинг муҳим характеристикаси ҳисобланади. Охир оқибатда МО нинг боғловчилик хоссалари ҳам унинг симметрияси билан аниқланади. Атом орбитали битта марказга, атом ядросига эга бўлган ҳолда, икки атомли молекулада МО иккита марказга, А ва В ядроларга эга бўлади. Бу ерда атомдан фарқли фазонинг ҳамма йўналишлари бир хил бўлмайди. Ядролар ўртасида кучли электр майдони ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ядролар орасидаги ўқнинг йўналиши, яъни ядролар ҳосил қилган электр майдоннинг йўналиши молекуляр электрон учун фазодаги алоҳида (махсус) йўналиш бўлади. Бу ўққа нисбатан МО нинг симметрияси унинг асосий хоссаларини аниқлайди.

Маълумки, магнит квант сони $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ сонларини қабул қилади. Электр майдонида, магнит майдонидан фарқли фақат электроннинг айланиш йўналиши билан фарқ қилувчи (масалан $m_l = +1$ ва $m_l = -1$ ҳолатлари) ҳолатлари бир хил энергияга эга бўлади. Шунинг учун ҳам, ўққа нисбатан симметрияга эга бўлган молекулада электроннинг ҳолатини тартибга солиш учун ёзма грек альфавитининг λ ҳарфи билан белгиланадиган магнит квант сонини абсолют қиймати ишлатилади $\lambda = |m_l|$.

Ядроларнинг электр майдони билан электроннинг ўзаро таъсири анча катта ва λ си ҳар хил бўлган ҳолатлар ўзининг энергияси билан бир-бирдан жуда фарқ қилгани учун уларни алоҳида энергетик сатҳлар сифатида қараш мумкин. Бундай ҳолда квант сони λ икки атомли (чизиқли) молекулаларнинг МО ларини тартибга солишда катта рол ўйнайди. Водород атоми учун яъни, бир марказли майдонда ҳаракат қилаётган электрон учун Шредингер тенгламасини ечганда ҳосил бўладиган квант сонлари n ва l лар молекулани караганда ўз мавқеини йўқотади. Улар фақатгина қайси атом орбиталларидан МО ҳосил бўлганлигини кўрсатиш учун ишлатилади. Квант сони λ га қараб МО лар грек альфавитининг ёзма ҳарфлари билан белгиланади.

| | | | |
|---------------------|----------|-------|----------|
| квант сон λ | 0 | 1 | 2 |
| МО ни символи | σ | π | δ |

Фақат σ - ва π -типтаги орбиталларни чуқурроқ қараймиз. σ - ва π -орбиталларнинг молекула ўқиға нисбатан симметрияси ҳар хил бўлади; молекуланинг ўқидан ўтган текисликда σ -орбитални акс эттирсак, у ўз ишорасини ўзгартирмайди, π -орбитал эса бундай операция натижасида ўз ишорасини ўзгартиради. λ нинг берилган ҳар бир қийматига ($\lambda = 0$ дан ташқари), m_l нинг фақат ишораси билан фарқ қилувчи иккита қиймати тўғри келади. Шунинг учун σ - дан ташқари ҳамма орбиталлар икки марта вырожденный, яъни λ нинг ҳар бир қийматига энергияси бир хил бўлган иккита орбитал тўғри келади.

Молекуляр спектрларни анализ қилишда МО ларнинг симметрия марказига нисбатан жуфт ёки тоқлик хоссаси жуда муҳим. Ядролари бир хил бўлган икки атомли молекула шундай марказга эга. Шунга асосан МО лар жуфт (g) ва тоқ (u) МО ларга бўлинади (немисча g -gerade-жуфт, u -ungerade-тоқ).

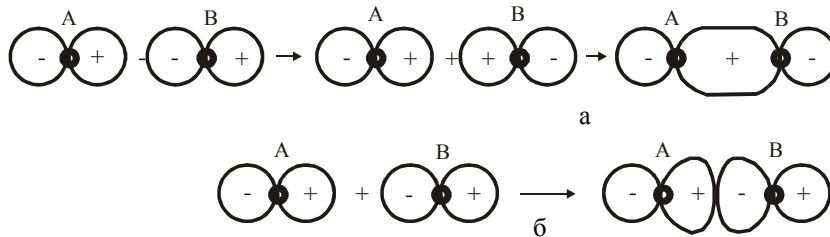
Энди H_2^+ молекуласининг биринчи 10 та МО ини типларга ажратиш мумкин. $1s$ АО ларининг чизикли комбинациясидан тузилган биринчи иккита МО ни қараб ўтдик. Асосий ҳолатнинг МО и $\psi_s = \kappa_A + \kappa_B$ (нормаловчи коэффициент тушириб қолдирилган) ни қуйидаги кўринишда ҳам ёзиш мумкин: $\psi_s = 1s_A + 1s_B$. $1s$ ҳолатда магнит квант сони $m_l = 0$ бўлгани учун λ ҳам нолга тенг, шунинг учун бу орбитал σ -типга киради. $\sigma 1s$ симболи ажратилган ҳолатдаги атомларнинг АО ларидан тузилган МО ни билдиради. 2.5а-расмдан кўришиб турибдики $\sigma 1s$ орбитал фазонинг ҳамма қисмларида мусбат ва шунинг учун, молекула ўқининг марказига нисбатан ўрнини алмаштирганда ишорасини ўзгартирмайди, бу орбитал жуфт (яъни, бу орбитални ифодаловчи тўлқин функцияси ψ_s жуфт). Унинг симболи $\sigma 1s_g$ деб белгиланади. Шу билан бирга у, боғловчи бўлганлиги учун баъзида $\sigma 1s_{g(\text{боғловчи})}$ деб ҳам белгиланади.

Кейинги орбитал $\psi_A = 1s_A - 1s_B$. Бу ҳам $\sigma 1s$ -орбитал, лекин, 2.5б - расмдан кўришиб турибдики у, ядролар марказига нисбатан ўрнини алмаштирганда ишорасини ҳам ўзгартиради. Шунинг учун бу орбитал $\sigma 1s_u$ деб белгиланади. $\sigma 1s_u$ орбитал учун симметрия маркази тугун нуқтаси ҳисобланади. Шу марказдан молекула ўқига перпендикуляр йўналишда ўтган тугун текислигида ҳам электрон булутининг зичлиги нолга тенг. Бунинг оқибатида $\sigma 1s_u$ -орбиталь бўшаштирувчи ва унинг симболи юқорисининг ўнг томонига "*" (юлдузча) ишораси кўйилади $\sigma^* 1s_u$. Кўриб ўтилган иккала молекуляр орбитал ҳам биринчи квант қатламига тегишли. МО ларнинг бундан кейинги жуфти $\sigma 2s_{g(\text{боғловчи})}$ ва $\sigma^* 2s_u$, $2s$ АО ларидан дан тузилган. Бу МО лар биринчи квант қатламининг МО ларига ўхшаш ва улардан энергиянинг юқори бўлиши билан фарқ қилади.

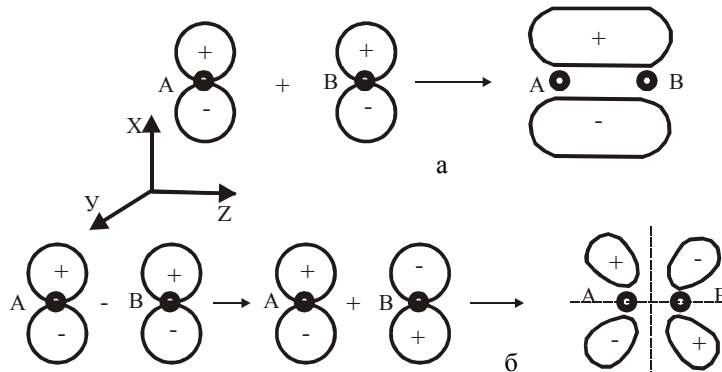
p_z -Атом орбиталларнинг чизикли комбинациясидан тузилган МО ларни қарашга ўтамиз. p_z -Атом орбиталининг молекула ўқига (бу ўқ сифатида декарт координат системасининг z ўқи қабул қилинган) нисбатан симметрияси p_x ва p_y орбиталларнинг шу ўқга нисбатан симметриясидан фарқ қилади. Шунинг учун ҳам улар ҳар хил типдаги МО ларни ҳосил қилади. $2p_{z_A} + 2p_{z_B}$ ва $2p_{z_A} - 2p_{z_B}$ молекуляр орбиталлари σ -типдаги орбиталларга киради. Чунки p_z -электрон учун $m_l = 0$ ва бунга мос равишда $\lambda = 0$. Бу МО ларни $\sigma 2p_z$ ёки қисқача σ_z симболи билан белгилаймиз.

Уларнинг бири (2.6а-расм) жуфт ва боғловчи σ_{zg} , иккинчиси (2.6б-расм), яъни энергияси юқори бўлгани тоқ ва бўшаштирувчи σ_{zu}^* . Ҳамма σ -орбиталлар каби бу орбиталлар ҳам ўқ (цилиндрик) симметрияга эга.

$2p_x$ ва $2p_y$ АО лари учун m_l мос равишда +1 ва -1 га тенг шунинг учун ҳам булар ҳосил қилган МО лар π -типга киради, чунки $\lambda=1$. 2.7-расмдан кўриниб турибдики $2p_{xA} + 2p_{xB}$ ва $2p_{xA} - 2p_{xB}$ орбиталлар мос равишда боғловчи, тоқ ва энергияси юқорирок, бўшаштирувчи жуфтдир. Уларнинг белгилари $\pi 2p_{xu}$ ва $\pi^* 2p_{xg}$ ларни осонроқ π_{xu} ва π_{xg}^* кўринишида ёзиш мумкин. Агар, ядроларни бирлаштирувчи ўқ σ -орбиталь учун C_∞ бўлса, π -орбиталь учун бу ўқ C_2 бўлади.



2.6 - расм. А ва В атомларнинг p_z АО ларнинг чизиқли комбинациясидан σ -орбиталларнинг ҳосил бўлиши. а-боғловчи $\sigma_g 2p_z$ МО; б-бўшаштирувчи $\sigma_u^* 2p_z$ МО.



2.7 - расм. Икки атомнинг p_x - орбиталларидан π -орбитални ҳосил қилиш. а - боғловчи МО $\pi_u 2p_x$; б - бўшаштирувчи МО $\pi_g^* 2p_x$.

π_x -орбиталда молекуланинг ўқидан ўтувчи битта тугун текислиги бор ва σ -орбиталдан фарқли бу ўқда тўлқин функцияси ва электрон булути зичлигининг қиймати нолга тенг. Орбиталнинг боғловчилик хоссасини ядроларни тугун текислигининг устидан ва остидан ўраб турган узлуксиз электрон булут аниқлайди. π_g^* -орбиталнинг бўшаштирувчилик хоссаси молекула ўқиға перпендикуляр йўналишда симметрия маркази орқали ўтувчи яна бир тугун текислигининг борлиги ва у орқали ядролар ўртасидаги

электрон булутнинг узилиши орқали амалга ошади. π -орбиталлар икки марта вырожденныйдир. Ҳақиқатан ҳам, $2p_y + 2p_y$ ва $2p_y - 2p_y$ чизикли комбинациялар асосида, энергиялари мос равишда π_{xu} ва π_{xg}^* орбиталларнинг энергияларига тенг бўлган иккита π_{yu} ва π_{yg}^* МО лар ҳосил бўлади. π_x - ва π_y -орбиталлар ўзаро ортогоналдир, уларнинг тугун текисликлари ўзаро перпендикуляр. Қуйидаги жадвалда H_2^+ молекуласининг биринчи 10 та МО нининг символлари ва симметрия хоссаларининг рўйхати келтирилган.

"+" ишораси симметрия операциясидан кейин МО нинг тўлқин функцияси ўз ишорасини ўзгартирмаслигини, "-" ишораси эса бундай операциядан кейин функция ишорасини ўзгартиришини билдиради.

2.1. Жадвал. H_2^+ молекуласининг биринчи 10 та МО нинг тартиби (классификацияси).

| АОЧК усули билан тузилган МО | квант сони λ | Молекуляр орбиталнинг симболи | ҳоз текисликда акс эттириш | Марказда инверсия-лаш | боғловчилик хоссаси |
|------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| $1s + 1s$ | 0 | $\sigma 1s_g$ | + | + | боғловчи |
| $1s - 1s$ | 0 | $\sigma^* 1s_u$ | + | - | бўшаштирувчи |
| $2s + 2s$ | 0 | $\sigma 2s_g$ | + | + | Боғловчи |
| $2s - 2s$ | 0 | $\sigma^* 2s_u$ | + | - | бўшаштирувчи |
| $2p_z + 2p_z$ | 0 | $\sigma 2p_g$ | + | + | Боғловчи |
| $2p_z - 2p_z$ | 0 | $\sigma^* 2p_u$ | + | - | бўшаштирувчи |
| $2p_x + 2p_x$ | 1 | $\pi 2p_u$ | - | - | Боғловчи |
| $2p_x - 2p_x$ | 1 | $\pi^* 2p_g$ | - | + | бўшаштирувчи |
| $2p_y + 2p_y$ | 1 | $\pi 2p_u$ | - | - | Боғловчи |
| $2p_y - 2p_y$ | 1 | $\pi^* 2p_g$ | - | + | бўшаштирувчи |

Жадвалдан кўришиб турибдики жуфт σ -орбиталлар боғловчи, тоқлари-бўшаштирувчи; π орбиталларда бунинг тескараси. Шунинг учун ҳам, тоқ жуфтликнинг симболини кўрсатиб боғловчилик хоссасини кўрсатувчи символни тушириб қолдириш мумкин. Юқори квант сатҳларига тегишли σ -ва π -орбиталлар ҳам ҳозир кўриб ўтилган худди шундай орбиталларнинг хоссаларига эга. Атомларнинг d -орбиталларини чизикли комбинацияларидан σ , π ва δ МО лар ҳосил бўлади.

Молекуляр термлар. Худди кўп электронли атомларда бўлганидай молекулада ҳам электронлараро, спинлараро ўзаро таъсирларнинг мавжудлиги учун уларнинг электрон булутини орбитал импульс моментлари йиғиндисининг вектори \vec{L} ва спинлар йиғиндисининг вектори \vec{S}

характерлайди. Бу векторларга L ва S квант сонлари мос келади. Орбитал моментнинг вектори молекула ядроларининг электр майдонида квантлаш қоидасига кўра йўналган ҳолда ва бу майдон билан ўзаро таъсирлашиб айланма ҳаракат қилади. Ядро майдонининг симметрияси ўқ бўйича бўлгани учун молекуланинг энергетик ҳолати \vec{L} нинг ўзига боғлиқ бўлмасдан балки, унинг молекула ўқиға бўлган проекцияси L_z га боғлиқ.

$$L_z = M_L(h / 2\pi) = M_L \hbar \quad (2.40)$$

Магнит сони $M_L=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm L$. Шундай қилиб, бир электрон конфигурация учун M_L ли ҳар хил бўлган $2L+1$ ҳолат бўлиши мумкин. M_L нинг ишорасидаги фарқ (масалан, $M_L=1$ ва $M_L=-1$) фақат электронни айланиш йўналишини акс эттиради холос ва у ядронинг электр майдони билан M_L нинг орасидаги таъсирга тааллуқли эмас. Ўзаро таъсир энергияси фақат M_L квант сонининг абсолют қийматига боғлиқ. Шунинг учун, молекула учун босма юнон алфавитининг Λ (ламбда) ҳарфи билан белгиланувчи квант сон киритилади. $\Lambda = |M_L|$. Λ нинг ҳар хил қийматлари билан ифодаланувчи ҳолатлар энергиясига кўра бир-биридан катта фарқ қилади. Шунинг учун ҳам, улар электрон энергиясининг алоҳида сатҳлари сифатида (молекуляр электрон термлар) қаралиши керак.

Орбитал момент \vec{L} томонидан ҳосил қилинадиган магнит майдонида, спинлар йиғиндисининг вектори \vec{S} квантлаш қоидасига кўра ориентирланган бўлади. Унинг майдон йўналишига проекцияси S_z ҳам квантлаш қоидасига бўйсинади.

$$S_z = M_S \hbar, \quad M_S = S, S-1 \dots -S \quad (2.41)$$

M_S квант сони ҳаммаси бўлиб $2S+1$ қийматга эга бўлиши мумкин. Худди кўп электронли атомдаги сингари спин-орбитал ўзаро таъсир тўлиқ момент векторининг йиғиндисини беради. $\vec{\Omega} = \vec{L} + \vec{S}$

Тўлиқ моментнинг квант сони $\Omega = \Lambda + M_S$, \vec{S} вектори \vec{L} векторига нисбатан $2S+1$ хил ориентацияланиши мумкин бўлганлиги учун, мос равишда Λ нинг берилган қийматида Ω ҳам $2S+1$ та қийматга эга бўлиши мумкин. Шунинг учун, Λ си бир хил бўлган ҳар бир терм $2S+1$ та бир-бирига яқин жойлашган (шу сатҳга тегишли), мултиплетнинг компоненталари деб аталадиган энергетик сатҳчаларга бўлинади. $2S+1$ сонига термнинг мултиплетлиги дейилади.

Молекула электрон термларини тартибга солиш (систематикаси) Λ квант сонининг қийматлари бўйича, шунингдек S ва Ω квант сонлари бўйича бўлади. Молекуляр термнинг символлари сифатида Λ квант сонининг қийматларига қараб юнон алфавитининг босма ҳарфлари ишлатилади.

| | | | | | |
|----------------------------|----------|-------|----------|--------|----------|
| квант сон $\Lambda =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| молекуляр термнинг симболи | Σ | Π | Δ | Φ | Γ |
| | сигма | пи | дельта | фи | гамма |

S ва Ω квант сонлари ҳам иштирок этганда термнинг симболи $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ кўринишга эга бўлади. Λ чап қисмининг юқорисига термнинг мултиплетлиги, ўнг томонининг пастига эса Ω нинг тегишли қиймати ёзилади. Худди шу ерга бир хил ядроли икки атомли молекулалар учун, молекуляр тўлқин функциянинг тоқ ёки жуфтлигини кўрсатувчи символ ҳам қўйилади. Термларнинг символида тўлқин функциянинг бошқа симметрия хоссаларига тегишли белгилар ҳам қўйилади. Масалан, S термлар учун ўнг томонининг юқорисига (+) ишора қўйилади S^+ , агар ҳамма электронлар ва ядроларнинг координаталари ишораларини тескарисига ўзгартирганда, молекуланинг тўлқин функцияси ўзгармаса ва агар, функция ўз ишорасини ўзгартирса терм символига (-) ишораси қўйилади (S^-). Умуман олганда, улар квантмеханик усуллар орқали ҳам аниқланиши мумкин. Жуда кўпчилик икки атомли молекулалар учун $^1\Sigma_g$, ҳар хил ядролилари учун эса $^1\Sigma$ (электронлар сони жуфт, ҳамма МО ларда иккитадан электрон бўлиб, уларнинг спинлари қарама-қарши йўналган $S=0$). Статистик усуллар билан термодинамик ҳисоблашларни бажарганда молекуланинг асосий ва унга яқин бўлган кўзғалган ҳолатларининг молекуляр термларини билиш катта аҳамиятга эга.

2.2.7. ИККИНЧИ ДАВРНИНГ АТОМЛАРИ ҲОСИЛ ҚИЛГАН БИР ХИЛ ЯДРОЛИ МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОН КОНФИГУРАЦИЯЛАРИ ВА ХОССАЛАРИ

МО АОЧК усулининг афзаллигини иккинчи даврнинг бир хил атомларидан тузилган икки атомли молекулаларнинг мисолида ёрқин намоёниш қилиш мумкин. Булар жуда оддий молекулалар бўлганлиги учун бу ерда мураккаблаштирувчи ҳолатлар энг кам ва бунинг натижасида молекуланинг хоссаларини унинг электрон тузилиши билан боғловчи асосий қонуниятлар жуда аниқ намоён бўлади. Даврнинг бошида ва охирида жойлашган элементларнинг молекулаларини диссоциациялаш энергиялари кичик (Li_2 ва F_2 лар учун мос равишда 1,026 ва 1,604 эВ), даврнинг ўртасидагилари учун жуда юқори (C_2 ва N_2 лар учун 6,17 ва 9,759 эВ), Be_2 молекуласи эса асосий ҳолатда турғун эмас (8 жадвал). Ҳамма молекулалар худди H_2 молекуласидагидек жуфт сонли электронларга эга. Лекин уларнинг ҳаммаси ҳам диамагнит эмас, бор ва кислород молекулалари парамагнитдир.

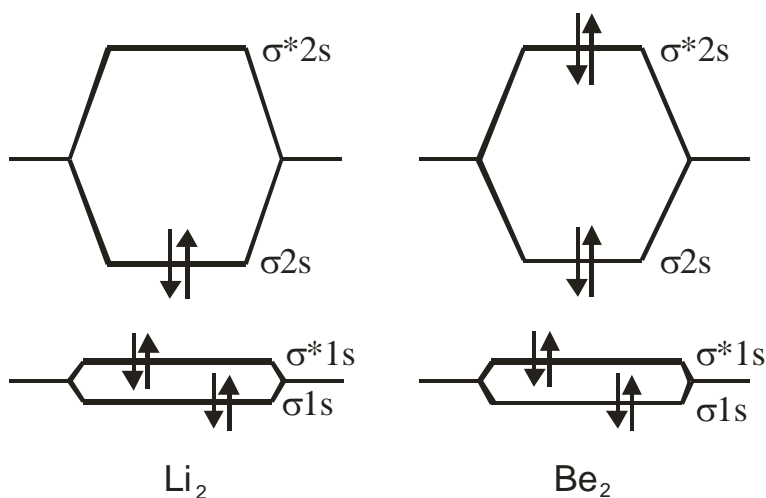
Худди H_2^+ ионига ўхшатиб O_2^+ ионлари ҳам O_2 молекулаларга қараганда, беқарорроқ бўлишини кутиш мумкин эди (O символи элементнинг атомини билдиради). Лекин бу ўхшашлик азот учун тўғри бўлиб кислород ва фтор учун нотўғри. Атомларнинг электрон конфигурациясига асосланган элементларнинг даврий системаси, кимёвий элементларнинг хоссалари тўғрисидаги кўп сонли қарама-қарши бўлиб туюлган маълумотларни тартибга

солгани каби МО лар назарияси ҳам молекулаларнинг хоссалари тўғрисидаги чалкашликларга ойдинлик киритди.

Қуйидаги 2.8–2.10 - расмларда иккинчи даврнинг бир хил ядроли молекулаларининг электрон конфигурациялари келтирилган. Буларнинг баъзиларини қараб ўтамиз (2.2. жадвал).

Литий молекуласи, Li_2 . Молекула электрон конфигурациясининг генетик шаклдаги муфассал ёзуви $Li_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2]^*$ кўринишда бўлади. Олти электроннинг биринчи тўрттаси K -қатламнинг (Li атомларининг $1s$ -орбиталлари) АО ларидан қурилган бўлиб, ички $\sigma 1s$ МО ларга жойлашади. Уларнинг жойлашиши гипотетик He_2 молекуласидаги жойлашишга ўхшайди. Бундай ҳолда, яъни $\sigma 1s$ ва $\sigma^* 1s$ МО ларга бир хил сондаги электронларнинг жойлашиши боғ ҳосил бўлмаслигига олиб келади. Бу ерда ҳам бу МО лар молекуланинг боғланиш энергиясига ҳеч қандай улуш қўшмайди деб ҳисоблаш мумкин. Бу орбиталларга “тегишли” деб ҳисобланган электронлар ҳам атомларнинг K -электронларига хос бўлган хоссаларини сақлайди. Бундай ҳолга мос келувчи конфигурацияни $Li_2[KK(\sigma 2s)^2]$ деб ёзиш мумкин. Бу ёзувдан кимёвий боғни боғловчи $\sigma 2s$ -орбиталда жойлашган электрон жуфти ҳосил қилаётгани кўриниб турибди. Аниқ квант механик ҳисоблашлар ҳақиқатан ҳам $\sigma 1s$ ва $\sigma^* 1s$ орбиталларнинг асосан икки ядродан бирининг атрофида тўпланган иккита АО кўринишга яқин кўринишга эга эканлигини кўрсатади (2.11-расм). Литий молекуласи диамагнит хоссага эга (электронларнинг спинлари жуфтлашган).

Кимёгарларнинг одатдаги (ананавий) тасаввурига кўра валент штрих билан белгиланадиган яқка ковалент боғни электронлар жуфти ҳосил қилади. Молекуляр орбиталлар усулида кимёвий боғ худди Li_2 молекуласидагидек ортикча “боғловчи” электронлар жуфти билан қиёсланади (мосланади). Бу нуқтаи назарга кўра Li_2 молекуласидаги боғ худди H_2 дагидек яқкадир. Диссоциациялаш энергияси $D_0(Li_2) = 1,026$ эВ H_2 молекуласининг диссоциациялаш энергиясига қараганда анча кам, ядролар орасидаги масофа $2,672 \cdot 10^{-10}$ м эса жуда катта. Бу Li_2 молекуласида ядронинг зарядини $\sigma 2s$ МО даги электронлардан тўсиб турувчи K -электрон қобикнинг мавжудлиги, қобикдаги электронларнинг ўзаро итаришиши ва уларнинг боғловчи $\sigma 2s$ МО нинг электронларидан итарилиши билан тушунтирилади. Охирда айтилган итаришиш жуда жиддийдир.

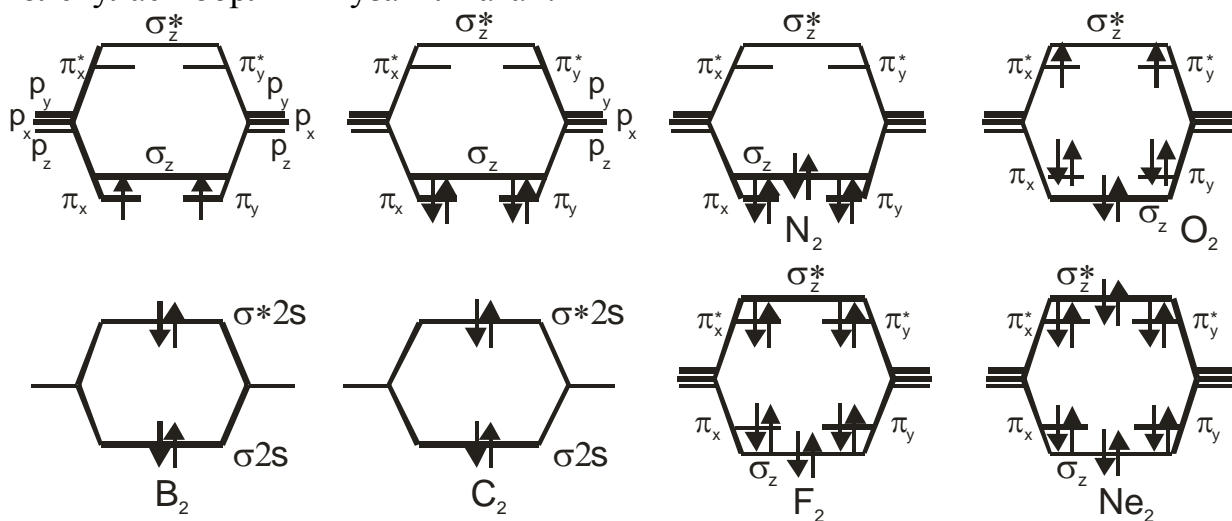


2.8 - расм. Литий ва бериллий молекулаларининг МО ларини тўлиш схемаси.

* Генетик шаклдаги ёзув деганда биз МО нинг келиб чиқиши ҳақидаги ёзувда уларнинг ажралган атомларнинг қайси АО ларининг комбинациясидан тузилганини кўрсатишни назарда тутамиз.

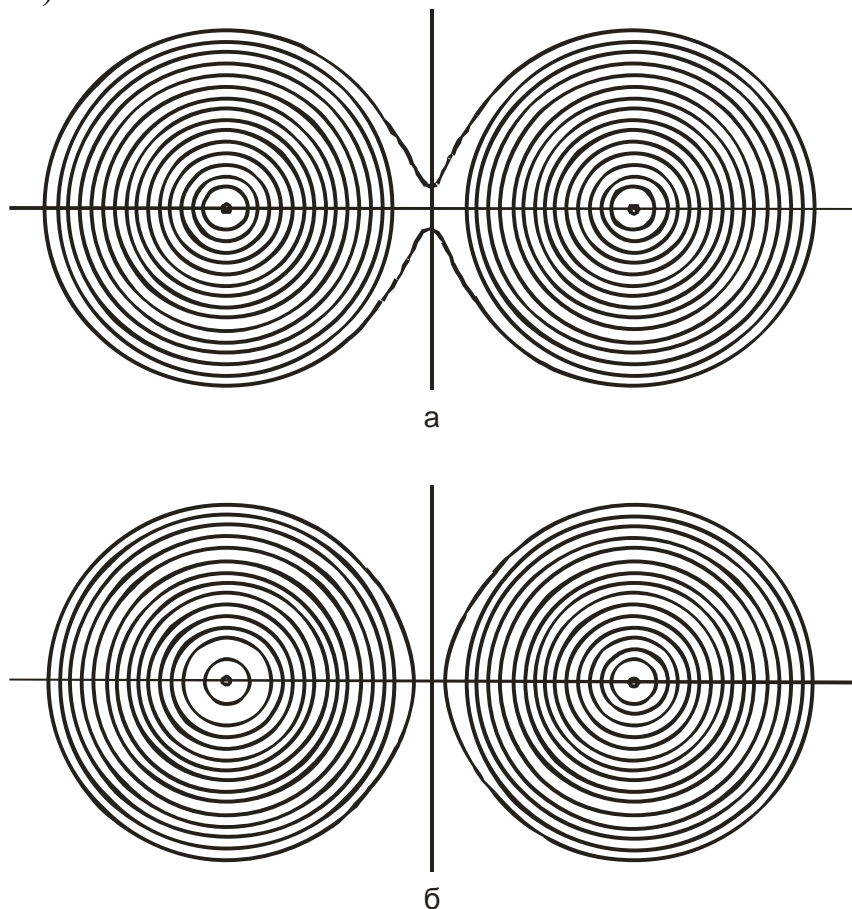
** Масалани тақрибий қараш ҳам буни яққол намоиш қилади: σ_{1s} орбиталдаги электрон зичлик $2e|\psi_{\sigma_{1s}}|^2 = 2e[\frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 + \kappa_2)]^2$ га, σ^*_{1s} орбиталдаги эса $2e[\frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 - \kappa_2)]^2$ га тенг. Икки орбиталдаги электрон зичликларнинг йиғиндиси $2e\{|\psi_{\sigma_{1s}}|^2 + |\psi_{\sigma^*_{1s}}|^2\} = 2e|\kappa_1|^2 = 2e|\kappa_2|^2$ бўлади. Охирги икки ҳад ажралган атомлардаги икки электрон жуфтнинг заряд зичликларининг йиғиндисига тенг.

Бериллий молекуласи Be_2 . $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2]$. Бу ерда ҳам худди He_2 ўхшаб боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталлардаги электронларнинг сони тенг. Боғ ҳосил бўлмаслиги керак. Ҳақиқатан ҳам бериллийнинг турғун молекуласи борлиги кузатилмаган.



2.9 - расм. Бор ва углерод молекулалари МО ларининг тўлиш схемаси (σ_{1s} ва σ^*_{1s} орбиталлар кўрсатилмаган).

2.10 - расм. Азот, кислород, фтор ва неон молекулалари МО ларининг электронлар билан тўлиш схемаси (схемада σ_{1s} , σ^*_{1s} , σ_{2s} ва σ^*_{2s} орбиталлар кўрсатилмаган).



2.11-расм. Литий молекуласининг σ_{1s} (а) ва σ^*_{1s} (б) орбиталларидаги электрон зичлик тақсимланишининг контур диаграммаси.

Бор молекуласи B_2 . $[Be](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^2$. Бор молекуласида гипотетик Be_2 молекуласига қараганда иккита электрон кўп ва π -орбиталларнинг тўлиши шу билан бошланади. π -Орбиталлар икки марта вижденний (π_x ва π_y -орбиталлар бир хил энергияга эга) бўлгани учун Гунд қоида­сига кўра π_x ва π_y -орбиталларнинг ҳар бирига биттадан электрон жойлашади. Бунинг натижасида системанинг спини максимал қийматга ($S=1$) эга бўлади. **Вижденний** орбиталлар учун спиннинг энг катта қийматга эга бўлиши энг турғун (барқарор) терм ҳосил бўлишини кўрсатади. Шундай қилиб бор молекуласида иккита жуфтлашмаган электрон бўлиб у бирадикалга мисол бўлади. Бор молекуласида иккита боғловчи электроннинг ортиқлиги, ҳосил бўлган боғни яқка боғ деб ҳисоблашга имкон беради. Молекуланинг

диссоциациялаш энергияси $D_0(B_2) = 2,9$ эВ ва ядролар орасидаги масофаси $1,59 \cdot 10^{-10}$ м бўлиши ҳам бу хулосани тасдиқлайди.

Углерод молекуласи C_2 $[Be_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4$. Боғловчи π -орбиталлар мумкин бўлган чегарагача тўлган. Молекула диамагнит хоссага эга. Икки жуфт боғловчи электронларнинг борлиги кўш боғ тушунчасига мос келади. Кўш боғнинг ҳосил бўлиши боғнинг B_2 молекуласидаги боғга қараганда мустақкам бўлишига олиб келади. Углерод молекуласидаги кўш боғни диссоциациялаш энергиясининг $D_0(C_2) = 6,17$ эВ юқори бўлиши ядролар орасидаги масофанинг $r_e(C_2) = 1,2431 \cdot 10^{-10}$ м ($1,2431 \text{ \AA}$) қисқалиги билан характерланади.

2.2. Жадвал. Даврий система асосий группаларининг элементларидан ҳосил бўлган икки атомли молекулаларнинг диссоциациялаш энергиялари*.

| N | I | II | III | IV | V | VI | VII | 0 |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|
| 1 | H ₂ 432.069 4.478 | | | | | | | He ₂ 0 |
| 2 | Li ₂ 99.01 1.026 | Be ₂ — | B ₂ 290 2.80 | C ₂ 595.0 6.17 | N ₂ 941.61 9.759 | O ₂ 493.60 5.116 | F ₂ 154.8 1.604 | Ne ₂ 0.218 0.02 |
| 3 | Na ₂ 71.1 0.74 | Mg ₂ 4.834 0.050 | Al ₂ 165 1.71 | Si ₂ 310 3.2 | P ₂ 485.58 5.033 | S ₂ 422.6 4.380 | Cl ₂ 239.22 2.479 | Ne ₂ 1.0 0.010 |
| 4 | K ₂ 53.6 0.555 | Ca ₂ 12.4 0.129 | Ga ₂ 134 1.4 | Ge ₂ 272 2.8 | As ₂ 381 3.9 | Se ₂ 305.2 3.163 | Br ₂ 190.10 1.970 | Kr ₂ (<8.4) (<0.087) |
| 5 | Rb ₂ 41.8 0.434 | Sr ₂ 9.6 0.10 | In ₂ 100 1.04 | Sn ₂ 222 2.3 | Sb ₂ 295 3.06 | Te ₂ 259.4 2.69 | I ₂ 148.82 1.542 | Xe ₂ 2.59 0.027 |
| 6 | Cs ₂ 38.0 0.394 | Ba ₂ 9.0 0.93 | Tl ₂ 64.9 0.67 | Pb ₂ 96 1.0 | Bi ₂ 197 2.04 | Po ₂ 182.0 1.89 | At ₂ 117 1.2 | Rn ₂ 0 |

* Юқоридаги сон кЖ/моль ларда, пастдагиси эса эВ ларда ифодаланган.

Азот молекуласи N_2 $[Be_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^2$. Азот молекуласидаги 14 электроннинг ҳаммаси жуфтлашган. Молекула диамагнит хоссага эга, буни тажриба ҳам тасдиқлайди. Боғловчи электронларнинг олтигага ортиклиги уч боғ ҳақидаги тасаввурга мос келади. Шунинг учун азот молекуласи бир хил ядроли ҳамма икки атомли молекулалар ичида энг турғунидир: $D_0(N_2) = 9,759$ эВ, $r_e(N_2) = 1,097632 \text{ \AA}$. Азот молекуласидаги уч боғ, ҳар хил симметрияга эга бўлган МО ларга жойлашган уч жуфт электронлар томонидан ҳосил

килинади. Молекуляр орбиталларнинг биттаси σ (бир жуфт электрон), иккитаси π -типга (икки жуфт) тегишли. Уч боғни шартли равишда ҳар хил энергияли битта σ ва иккита π -боғларнинг қўшилишидан ташкил топган деб қараш ва уни $\sigma^2\pi^4$ деб белгилаш мумкин. Боғни ташкил этган олти электроннинг электрон булути ядролар орасидаги ўққа нисбатан цилиндрик симметрияга эга. Азот молекуласининг юқори даражада турғунлиги нафақат уч боғнинг мавжудлигида, балки электронлар билан тўлган энг юқори ва энг паст бўш орбиталлар орасидаги масофанинг катталигида ҳамдир. Бу орбиталлар орасида боғни бўшашига сабаб бўлувчи ўтишлар ҳосил қилиш учун катта энергия сарфлаш керак.

Азот молекуласининг иони N_2^+ . $[Be_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^1$. Азот молекуласининг σ_z -орбиталидан битта электронни чиқариб юбориш натижасида N_2^+ молекула (ион-радикал) ҳосил бўлади. Боғловчи электронлар сонининг камайиши кимёвий боғнинг мустаҳкамлигини N_2 молекуласидагига қараганда камайтиради. $D_0(N_2^+) = 8,734$ эВ ва ядролар орасидаги масофа $r_e(N_2^+) = 1,116 \cdot 10^{-10}$ м ($1,116 \text{ \AA}$).

Ядросининг заряди юқорироқ бўлган молекулаларга ўтганда $\pi 2p_x = \pi 2p_y$ ва $\sigma 2p_z$ энергетик сатҳларнинг жойлашиш тартиби ўзгаради.

Кислород молекуласи O_2 $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^2$. Молекуладаги 16 электроннинг охириги иккитаси Хунд қоида-сига кўра $\pi^* 2p_x$ ва $\pi^* 2p_y$ бўшаштирувчи вижденний орбиталларнинг ҳар бирига биттадан жойлашади. Кислород молекуласи -бирадикалдир. Молекулада иккита жуфтлашмаган электронларнинг мавжудлиги унинг парамагнитлик хоссасини таъминлайди. Молекуланинг парамагнит хоссага эга бўлиш сабабини фақат молекуляр орбиталлар назарияси тушунтира олди холос. Бу назариягача O_2 молекуласида ҳамма электронлар жуфтлашган деб ҳисоблаб келинарди. Кислород молекуласида ортиқча боғловчи электронлар икки жуфтни ташкил қилади. Бунга мос равишда молекулада қўш боғ ҳосил бўлади ва унинг мустаҳкамлиги N_2 молекуласидаги уч боғга қараганда кам бўлади. Кислород молекуласининг диссоциациялаш энергияси $D_0(O_2) = 5,116$ эВ ва ядролар орасидаги масофаси $r_e(O_2) = 1,20735 \cdot 10^{-10}$ м ($1,20735 \text{ \AA}$) қўш боғ тўғрисидаги тасаввурларга жуда яқин. Кислород молекуласининг бу катталиклари (r_e ва D_0) қўш боғли C_2 молекуланинг шундай параметрларига жуда яқин. Кислород молекуласидаги қўш боғни, орбиталларининг симметрияси билан фарқ қилувчи σ ва π -боғлардан иборат деб қараш мумкин. У $\sigma^2\pi^2$ деб белгиланади.

Кислород молекуласининг иони O_2^+ . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^1$. Кислород молекуласидан битта

электрон чиқариб юборилганда O_2^+ ион-радикали ҳосил бўлади. Бунинг натижасида бўшаштирувчи орбиталлардаги электронлар сони камаяди. Шунинг учун ҳам бу ион молекулага қараганда мустаҳкамроқдир:

$$D_0(O_2^+) = 6,662 \text{ эВ ва } r_e(O_2^+) = 1,1161 * 10^{-10} \text{ м (1,1161 \AA)}.$$

Расмият нуқтаи назаридан бу ерда ҳосил бўлган боғнинг тартибини 2,5 деб ҳисобласа бўлади, чунки боғловчи электронлар сони бешга тенг.

Кислород молекуласининг иони O_2^- .

$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3$. Кислород молекуласининг манфий ион радикали O_2 молекуласига электронни қўшиш ёрдамида ҳосил қилинади. Бу ҳолда электрон тўлиқ банд бўлмаган бўшаштирувчи π^* орбиталга тушади. Бунинг натижасида ионнинг барқарорлиги O_2 молекуланикига қараганда кам бўлади, диссоциациялаш энергияси $D_0(O_2^-) = 4,08 \text{ эВ}$ гача камаяди, ядролар орасидаги масофа эса $r_e(O_2^-) = 1,341 * 10^{-10} \text{ м (1,341 \AA)}$ ортади. Расмият нуқтаи назаридан боғнинг тартиби $3/2$ га тенг.

Кислород молекуласининг иони O_2^{2-} .

$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4$. Бу ерда боғловчи электронлар бор йўғи иккитага кўп, якка σ боғ янаям кичкина диссоциациялаш энергияси ва ядролар орасидаги масофанинг кўпайганлиги билан характерланади $r_e(O_2^{2-}) = 1,49 \text{ \AA}$.

Фтор молекуласи F_2 . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4$. Боғловчи электронларнинг ортиқчаси бор йўғи бир жуфтни ташкил қилади ва якка боғ ҳосил қилиши ҳақидаги тасаввур унинг юқори бўлмаган диссоциациялаш энергияси $D_0(F_2) = 1,604 \text{ эВ}$ ва $r_e(F_2) = 1,41647 * 10^{-10} \text{ м (1,41647 \AA)}$ қийматларига мос келади. Жуфтлашмаган электронларнинг йўқлиги фтор молекуласининг диамагнитлик хоссасини таъминлайди.

Фтор молекуласининг иони F_2^+ .

$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3$. Фтор молекуласининг бўшаштирувчи π^* МО идан битта электронни чиқариб юбориш натижасида унинг электрон тузилиши барқарорлашади. Фтор ионининг расмият нуқтаи назаридан тартиби 1,5 бўлган боғи унинг диссоциациялаш энергиясини фтор молекуласиникига қараганда кўпроқ ва ядролар орасидаги масофасини эса камроқ бўлиши билан характерланади: $D_0(F_2^+) = 3,31 \text{ эВ}$ ва $r_e(F_2^+) = 1,326 * 10^{-10} \text{ м (1,326 \AA)}$.

Неон молекуласи Ne_2 . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4(\sigma^* 2p_z)^2$.

Асосий ҳолатда турган иккита неон атоми Ne_2 молекуласини ҳосил қила олмайди, чунки бундай молекулада боғловчи ва бўшаштирувчи электронларнинг сони тенг бўларди. Нормал шароитларда неон

молекуласининг ҳосил бўлишини кўрсатувчи ҳеч қандай тажрибавий маълумотлар йўқ. Қуйида келтирилган 2.2. жадвалда қараб ўтилган молекулаларнинг электрон конфигурациялари ва кимёвий боғларининг баъзи хоссалари қиёсланган.

Энди бу маълумотлар асосида баъзи хулосалар чиқариш мумкин. Литийдан то фторгача бўлган икки атомли молекулалар қаторида кимёвий боғ мустақамлигининг бир текис ўзгармаслиги тартибсиз эмас, балки молекуланинг электрон тузилиши билан қонуний равишда боғланган. Системадаги ортикча боғловчи электронлар сони қандай кетма-кетликда ўзгарса, диссоциациялаш энергияси ва ядролар орасидаги масофа ҳам худди шундай тартибда ўзгаради (2.12-расм). Кимёда шаклланган якка, қўш ва уч боғ тушунчалари молекулада боғловчи электронларнинг бир, икки ва уч жуфт ортик эканлигини акс эттиради. Фтордаги σ^2 , кислороддаги $\sigma^2\pi^2$ ва азотдаги $\sigma^2\pi^4$ боғлар бунга мисол бўлади. Шу билан бирга бутун сонли боғлар (якка, қўш ва уч) тушунчасига тўғри келмайдиган боғлар ҳам бўлиши мумкин. Масалан H_2^+ , F_2^+ , O_2^- ва ҳоказо системаларда ортикча боғловчи электронлар сони тоқ. Бор ва кислород молекулаларининг парамагнитлик хоссаси Хунд қонидаси асосида МО назарияси томонидан тўлиқ тушунтирилади. Бажарилган таҳлил, МО АОЧК усулида молекуланинг электрон тузилишини баён қилиш, ҳақиқий аҳволга жуда яқин келишни кўрсатади. Бу муваффақият кўп сонли электронлар ва ядролардан иборат мураккаб молекулалар учун ҳам МО АОЧК усулини қўллаш мумкинлигига ишонч уйғотади.

Даврий система асосий гуруҳларининг бир хил ядроли икки атомли молекулаларининг диссоциациялаш энергиялари келтирилган 8 жадвалга қараймиз. Ҳар бир даврдаги диссоциациялаш энергияларининг ўзгариши иккинчи даврда кузатиладиганига мос келади. Бу ҳодиса ҳар бир гуруҳдаги икки атомли молекулаларнинг ташқи МО ларининг тўплами, худди шу молекулаларни ҳосил қилувчи атомларнинг ташқи атом орбиталлар тўплами бир бирига ўхшаш бўлгани каби ўхшаш бўлишининг оқибатидир. Даврий системанинг ҳар бир асосий гуруҳида молекулаларнинг диссоциациялаш энергияси юқоридан пастга қараб бир текисда камайиб боради. Бу ҳодиса ўз навбатида МО ларнинг ҳосил бўлишида янаям юқори, масалан 3- даврда $3s$ ва $3p$, 4 -даврда $4s$ ва $4p$ ва ҳоказо каби атом орбиталларининг катнашаётганлиги билан, яъни ядро зарядларининг молекула қобиғининг электронлари томонидан тўсилиш (экранланганлик) даражасининг кўпайганлиги билан боғлиқдир. Бу тартиб фақат бир марта, фтор молекуласидан Cl_2 гача бўлган кетма кетликда бузилади холос.

Молекуланинг $\sigma_g 2s$ ва $\pi_u 2p$ орбиталлари ҳар хил симметрияга эга ва шунинг учун бир бирига таъсир қилмайди. $\sigma_g 2s$ ва $\sigma_g 2p_z$ орбиталлар эса бир хил симметрияга эга ва шунинг учун улар бир бирига таъсир қилиши мумкин.

Бундай таъсир (итаришиш) натижасида бор молекуласининг $\sigma_g 2p_z$ орбитали юқорига, $\sigma_g 2s$ орбитали эса қуйига қараб силжийди.

Шуни алоҳида таъкидлаш лозимки, N_2^+ ва C_2^+ ионларининг мустаҳкамлиги мос равишда N_2 ва C_2 молекулаларга қараганда камроқ бўлган ҳолда (электрон боғловчи орбиталдан уриб чиқарилади), O_2^+ ва F_2^+ ионлари мос равишда O_2 ва F_2 молекулаларга қараганда мустаҳкамроқдир (электрон бўшаштирувчи орбиталдан уриб чиқарилади).

Шундай қилиб боғловчи (n) ва бўшаштирувчи (m) электронлар сонининг фарқи молекуладаги боғ мустаҳкамлигининг ўлчови бўлиб хизмат қилади. Герцберг томонидан кўрсатиб ўтилган бу қонуният кимёвий боғи p -электронлар томонидан ҳосил қилинган иккинчи даврнинг икки атомли молекулалари учун 2.3 жадвалда намоёниш қилинган. Молекула $\sigma_g 2s$ ва $\sigma_u^* 2s$ орбиталларининг боғга қўшган умумий улуши нолга тенг бўлганлиги учун $\sigma_g 2s$ электронлар ҳисобга олинмайди.

Бу катталики ($\frac{n-m}{2}$) боғ тартиби деб атаса ҳам бўлади. Бу тушунча Льюиснинг якка боғ электронлар жуфти томонидан ҳосил қилинади деган гипотезасига мос келади. Тегишли икки атомли молекуладаги боғ тартиби ($\frac{n-m}{2}$) билан диссоциациялаш энергияси орасида етарли даражада мутаносиблик борлиги 2.3. жадвалдан кўриниб турибди. Бу мослик албатта тақрибийдир.

2.3. Жадвал. Иккинчи даврнинг икки атомли молекулаларини электрон конфигурацияси ва боғланиш энергияси.

| молекула | Боғловчи электронлар сони, n | Бўшаштирувчи электронлар сони, m | $\frac{n-m}{2}$ | Диссоциациялаш энергияси, ккал/моль | E | $\frac{2E}{n-m}$ |
|----------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------|------------------|
| B_2 | 2 | 0 | 1 | 63 | | 63 |
| C_2 | 4 | 0 | 2 | 144 | | 72 |
| C_2^+ | 3 | 0 | 1.5 | 127 | | 102 |
| N_2 | 6 | 0 | 3 | 225 | | 75 |
| N_2^+ | 5 | 0 | 2.5 | 202 | | 81 |
| O_2 | 6 | 2 | 2 | 119 | | 60 |
| O_2^+ | 6 | 1 | 2.5 | 154 | | 61 |
| F_2 | 6 | 4 | 1 | 39 | | 39 |
| F_2^+ | 6 | 3 | 1.5 | 76 | | 50 |
| Ne_2 | 6 | 6 | 0 | Молекула бўлмайди | ҳосил | - |

Қонуниятдан четланишнинг асосий сабабларидан бири боғловчи электронларнинг молекула турғунлигини оширишга қўшган ҳиссасига қараганда, бўшаштирувчи электронларнинг унинг беқарорлигини оширишга

кўшган улушининг катталигидадир. Бу ҳодиса $\frac{n-m}{2}$ тенг бўлганда куйидагига олиб келади:

$$E_{\text{диссоц}}(B_2) > E_{\text{диссоц}}(F_2); \quad E_{\text{диссоц}}(C_2) > E_{\text{диссоц}}(O_2)$$

$$E_{\text{диссоц}}(C_2^+) > E_{\text{диссоц}}(F_2^+)$$

ва НИҲОЯТ

$$E_{\text{диссоц}}(N_2^+) > E_{\text{диссоц}}(O_2^+)$$

$$E_{\text{диссоц}}(X_2^+) = E_{\text{диссоц}}(X_2) + I_{\text{атом}} - I_{\text{молекула}} \quad \text{бўлгани ва диссоциациялаш}$$

иссиқлигининг камайиши боғловчи электронни, кўпайиши эса бўшаштирувчи электронни уриб чиқаришга мос келганлиги учун $\Delta I = I_{\text{атом}} - I_{\text{молекула}}$ катталикнинг қийматига қараб қайси электрон энг юқори орбиталда жойлашганлиги ҳақида маълумот олиш мумкин. Водород ва азот учун $\Delta I < 0$ шунинг учун боғловчи электрон чиқарилади, кислород ва фтор учун эса $\Delta I > 0$ демак бўшаштирувчи электрон чиқиб кетади.

Молекуляр орбиталлар усули асосида борнинг ва айниқса табиатда кенг тарқалган кислороднинг парамагнитлик хоссасининг тушунтирилиши усулнинг тўғрилигини тасдиқловчи жиддий асос бўлди. Валент боғ усулига кўра боғ фақат спинлари антипараллел бўлган электронлар жуфти орқали ҳосил бўлади, боғда иккита жуфтлашмаган электронларнинг бўлишига эса рухсат берилмайди.

2.2.8. ОРБИТАЛЛАРНИНГ ГИБРИДЛАНИШИ

Иккинчи даврнинг бир хил ядроли икки атомли молекулаларини қараганимизда N_2 ва O_2 молекулаларнинг МО ларининг тўлиш тартиби ҳар хил эканлиги қайд қилинган эди. Биринчи молекулада $\pi 2p$ орбиталлар тўлгандан кейин $\sigma 2p$ орбитал тўлади, O_2 да эса бунинг тескараси бўлади. Бу ҳодиса орбиталларнинг ўзаро таъсири билан боғлиқ. Водород атомида АО ларнинг энергияси фақат бош квант соннинг қиймати билан аниқланади. Шунинг учун ҳам водород атомидаги $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ва $2p_z$ АО ларнинг энергиялари бир хил. Водород молекуласида иккинчи квант сатҳнинг АО ларидан МО лар ҳосил бўлишини кузатамиз. Молекуляр орбитал бир хил энергияга ва молекуланинг ўқиға (z -ўқи) нисбатан бир хил симметрияга эга бўлган АО ларининг чизиқли комбинациясидан ҳосил қилиниши керак. Водород атомида иккинчи сатҳнинг ҳамма АО лари бир хил энергияга эга бўлган ҳолда уларнинг фақат иккитаси $2p_z$ ва $2s$ лар z -ўқиға нисбатан бир хил симметрияга эга (2.3-расмга қаранг). p_x ва p_y орбиталлар мос равишда x ва y ўқлари бўйлаб йўналган. Шунинг учун А ва В водород атомларининг иккинчи квант қатлами АО ларининг куйидаги чизиқли комбинациясини кутиш мумкин:

$$2p_x(A) \text{ ва } 2p_x(B) \rightarrow \pi 2p_x \text{ ва } \pi^* 2p_x$$

$$2p_y(A) \text{ ва } 2p_y(B) \rightarrow \pi 2p_y \text{ ва } \pi^* 2p_y$$

Ҳосил қилинаётган π орбиталлар икки марта **ви́рожденный** бўлади, яъни $\pi 2p_x$ ва $\pi 2p_y$ орбиталларнинг энергиялари тенг. Худди шундай $\pi^* 2p_x$ ва $\pi^* 2p_y$ МО ларнинг энергиялари ҳам бир бирига тенг. Молекуланинг ўқиға нисбатан бир хил симметрияга эга бўлган А атомининг $2s_A$ ва $2p_{zA}$, В атомининг $2s_B$ ва $2p_{zB}$ лардан иборат тўртта АО ларининг комбинацияланиши натижасида тўртта МО ҳосил бўлади.

$$\psi_1 = \kappa_{2s_A} + \kappa_{2p_A} + \kappa_{2s_B} + \kappa_{2p_B}$$

$$\psi_2 = \kappa_{2s_A} + \kappa_{2p_A} - \kappa_{2s_B} - \kappa_{2p_B}$$

$$\psi_3 = \kappa_{2s_A} - \kappa_{2p_A} + \kappa_{2s_B} - \kappa_{2p_B}$$

$$\psi_4 = \kappa_{2s_A} - \kappa_{2p_A} - \kappa_{2s_B} + \kappa_{2p_B}$$

Ёзувни ихчамлаштириш учун κ атом функцияларнинг олдидаги коэффициентлар ва p -орбиталларнинг символларидаги z -индекслар тушириб қолдирилган.

Тўртта МО нинг ҳаммаси σ -типга киради ва булар учун молекуланинг ўқи, симметрия ўқи ҳисобланади. Уларнинг иккитаси ψ_1 ва ψ_3 лар боғловчи, ψ_2 ва ψ_4 лар эса бўшаштирувчи МО лардир. Охирги икки орбитал ядроларнинг ўртасида ўз ишорасини ўзгартиради ва айнан шу белгига қараб бўшаштирувчи орбиталларга киритилади. Ядролар ўртасидаги электрон зичликнинг қиймати нолга тенгдир. Энди бу орбиталларни $\sigma 2s$ ва $\sigma 2p$ деб атаб бўлмайди, чунки чизиқли комбинацияда ҳам s , ҳам p -орбиталлар иштирок этади. Орбиталларнинг $\sigma 2s$ ва $\sigma 2p$ номларини шартли равишда сақлаймиз холос. Бу МО ларни уларнинг энергиясини ортиш тартиби бўйича ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 ва ψ_4 деб белгилаш тўғри бўлади. Демак иккинчи қатламнинг АО ларидан σ -типдаги МО лар тузганда битта МО да битта атомнинг турли типдаги АО ларини (яъни s ва p) аралашини (қўшилиши) содир бўлади. Бундай қўшилишга гибридланиш дейилади.

Ҳозиргача МО лар иккита атом орбиталидан АОЧК усули бўйича оддий йўл билан қурилган эди. Гибридланиш ёндошини (концепцияси) комбинацияда тўртта АО қатнашган ҳолда ҳам, МО иккита АО ланинг чизиқли комбинациясидан иборат қилиб тузилиши ҳақидаги тасавурларни сақлашга имкон беради. Масалан ψ_1 орбиталнинг тўлқин функциясини қуйидаги кўринишда қайтадан ёзамиз.

$$\psi_1 = (\kappa_{2s_A} + \kappa_{2p_A}) + (\kappa_{2s_B} + \kappa_{2p_B})$$

Қавсларнинг ичида битта атомнинг АО лари (мос равишда А ва В) турибди (ёзилган). Атом орбиталларининг йиғиндисини ёки айирмасини,

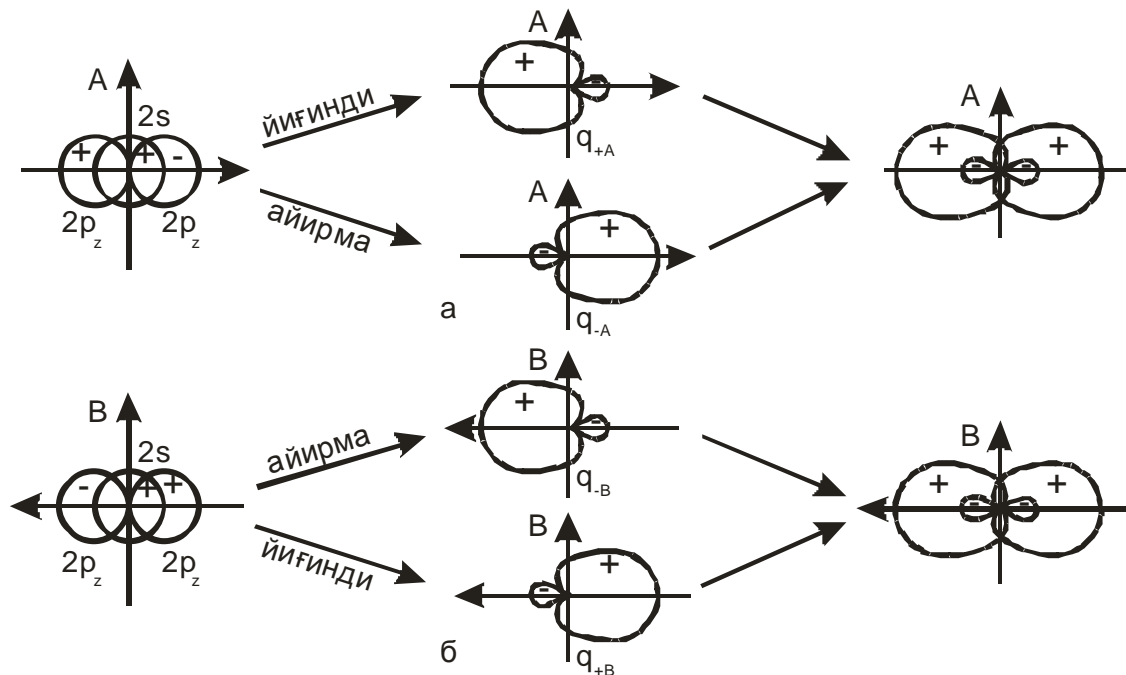
яъни $\kappa_{2s_i} \pm \kappa_{2p_i}$ гибрид АО лар деб атаймиз ва уларни $q_{\pm i}$ деб белгилаймиз. Бу ҳолда

$$\kappa_{2s_A} + \kappa_{2p_A} \rightarrow q_{+A}, \quad \kappa_{2s_A} - \kappa_{2p_A} \rightarrow q_{-A} \quad \text{ва шунга ўхшаш}$$

$$\kappa_{2s_B} + \kappa_{2p_B} \rightarrow q_{+B}, \quad \kappa_{2s_B} - \kappa_{2p_B} \rightarrow q_{-B}$$

Шундай қилиб, эркин атомдаги электронларнинг ҳақиқий ҳолатини баён қилувчи s ва p -орбиталлардан фарқли равишда гибрид q -орбитал, МО ни ҳар бир атомдан биттадан қатнашувчи иккита функциянинг чизиқли комбинациясидан иборат қилиб тузиш учун қулай математик воситадир. Иккита q -орбитални бошқа атомнинг майдонида ўзгарган ва бир хил кўриниш олувчи янги s ва p -орбиталлар сифатида тасаввур қилиш мумкин. Бундай q -орбиталдаги электроннинг электрон булути чегаравий ситининг шаклини ҳисоблаш мумкин (2.13-расм).

Гибрид функция бир бирига тенг бўлмаган иккита қисмдан ташкил топган. Гибрид функцияда ядродан анча олисларгача ёйилган битта кенг қисмнинг борлиги МО ҳосил қилишда бундай функцияларнинг яхши қопланишини таъминлайди.



2.13-расм. Иккита sp -гибрид орбиталларнинг ҳосил бўлиши: а-А атомдаги гибрид орбитал; б-В атомдаги гибрид орбитал

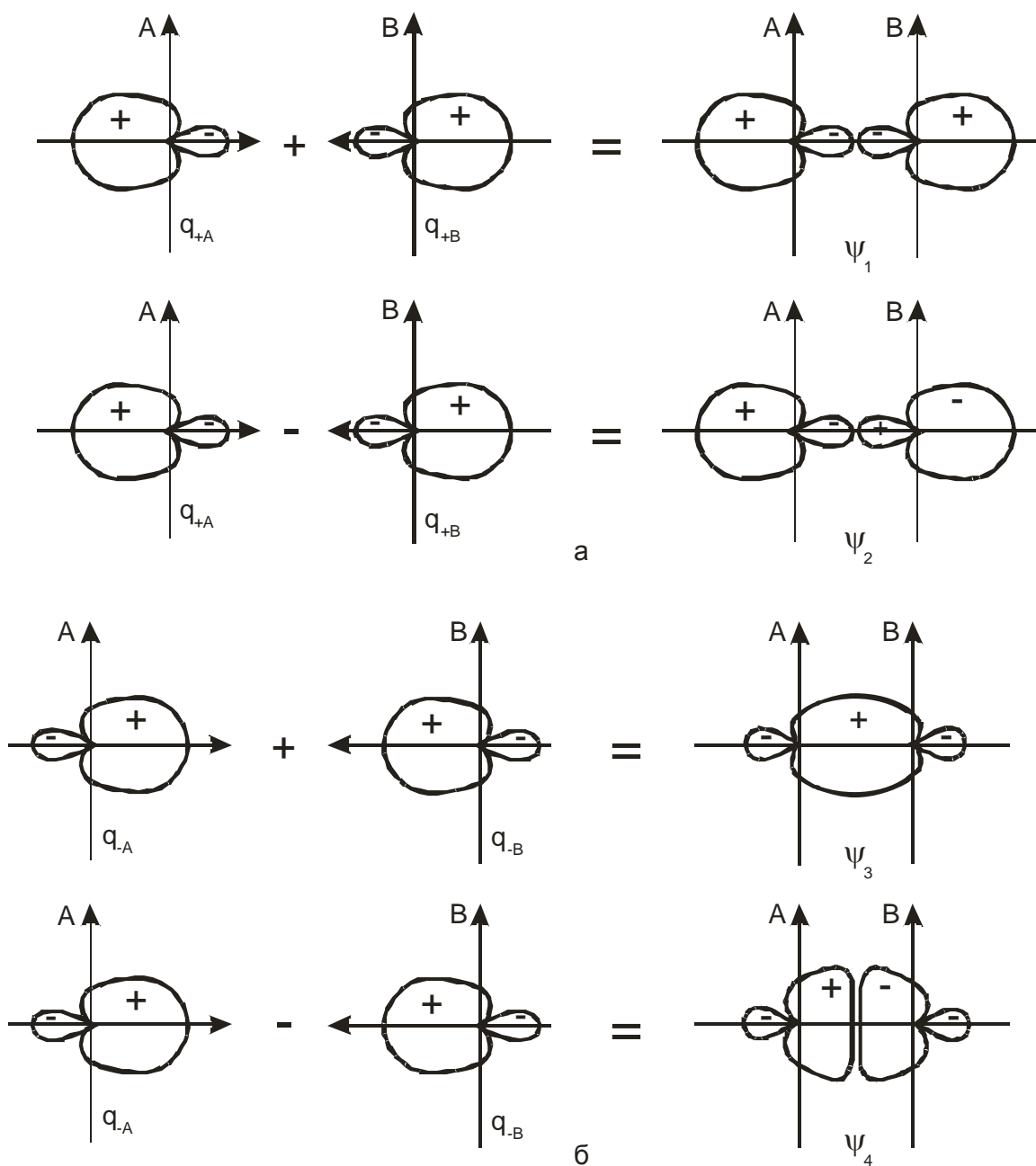
Битта s ва битта p -орбиталлардан тузилган q_+ ва q_- -орбиталларни sp -гибридлар, бундай типдаги гибридланишни эса sp -гибридланиш дейишади. sp -гибридланишда q_+ ва q_- -орбиталлар ўқ бўйлаб (46-расмга қаранг) жойлашган бўлади ва шунинг учун бундай гибридланишга диагонал гибридланиш дейишади. Гибрид q_+ -функциянинг мусбат қисми

молекуланинг марказидан, q_- - функциянинг мусбат қисми эса молекуланинг марказига қараб йўналган бўлади. Қараб ўтилган тўртта МО, тўртта гибрид орбитал жуфтликларининг чизикли комбинацияси кўринишида ифодаланиши мумкин (2.14-расм).

$$\psi_1 = q_{+A} + q_{+B}, \quad \psi_2 = q_{+A} - q_{+B}, \quad \psi_3 = q_{-A} + q_{-B}, \quad \psi_4 = q_{-A} - q_{-B}$$

2.14-расмдан кўришиб турибдики q_{+A} ва q_{+B} -гибрид орбиталларнинг катта қисмлари қарама-қарши томонларга қараб бурилган, уларни бир бирини қоплаши жуда кам. Бунинг натижасида улар ҳосил қилган ψ_1 ва ψ_2 МО ларнинг энергияси $2s$ ва $2p$ -атом орбиталларникидан кам фарқ қилади. Аксинча, q_{-A} ва q_{-B} гибрид орбиталларнинг йўналиши уларнинг комбинациясидан ҳосил бўлаётган ψ_3 (боғловчи) ва ψ_4 (бўшаштирувчи) МО ларнинг максимал даражада қопланишини таъминлайди. Бу орбиталлар ўзининг энергияси бўйича $2s$ ва $2p$ -атом орбиталларидан кескин фарқ қилади. Шунинг учун ҳосил бўлган тўртта σ -орбиталларнинг ичида ψ_3 энг паст, ψ_4 энг юқори энергияларга эга. Молекуляр орбиталлар энергиялари бўйича қуйидаги тартибда жойлашган.

$$\psi_3(\sigma_g) < \psi_1(\sigma_g) < \psi_2(\sigma_u^*) < \psi_4(\sigma_u^*)$$



2.14-расм. А ва В атомлар гибрид орбиталларининг чизиқли комбинациясидан тузилган иккинчи квант қатламнинг молекуляр орбиталлари: а-гибрид q_{+A} ва q_{+B} -орбиталларнинг чизиқли комбинациясидан тузилган МО ларнинг қопланиши жуда кам. б- q_{-A} ва q_{-B} -гибрид орбиталларнинг чизиқли комбинациясидан тузилган МО ларнинг қопланиши анча катта.

Лекин ψ_1 ва ψ_3 (ёки ψ_2 ва ψ_4) МО ларни ҳосил қилишда бир хил АО лари қатнашадиган ҳолни жиддийроқ қараш конфигурацияларнинг ўзаро таъсири деб аталадиган ҳодисани ҳисобга олишни талаб қилади. Энергияси бўйича бир бирига яқин ва бир хил симметрияга эга бўлган (ψ_1 ва ψ_3 - σ_g , ψ_2

ва ψ_4 лар- σ_u) иккита квант сатҳлари орасида ўзаро таъсирнинг вужудга келиши квант механикасида исбот қилинади. Бундай таъсир натижасида сатҳларнинг энг қуйиси янаям паст, энг юқориси эса янаям юқори бўлади:

$$\psi_3(\sigma_g) < \psi_2(\sigma_u^*) < \psi_1(\sigma_g) < \psi_4(\sigma_u^*)$$

Бу МО ларни 3σ , 4σ , 5σ ва 6σ ($\sigma 1s$ ва $\sigma^* 1s$ МО лар 1σ ва 2σ деб белгиланган) деб белгилаш мумкин. Конфигурацияларнинг ўзаро таъсир эффекти ҳисобига 5σ МО, $\pi_x = \pi_y$ орбиталлардан ҳам юқори кўтарилади (2.15-расм). Шундай қилиб водород молекуласи учун МО ларнинг кетма-кетлиги қуйидаги кўринишга эга:

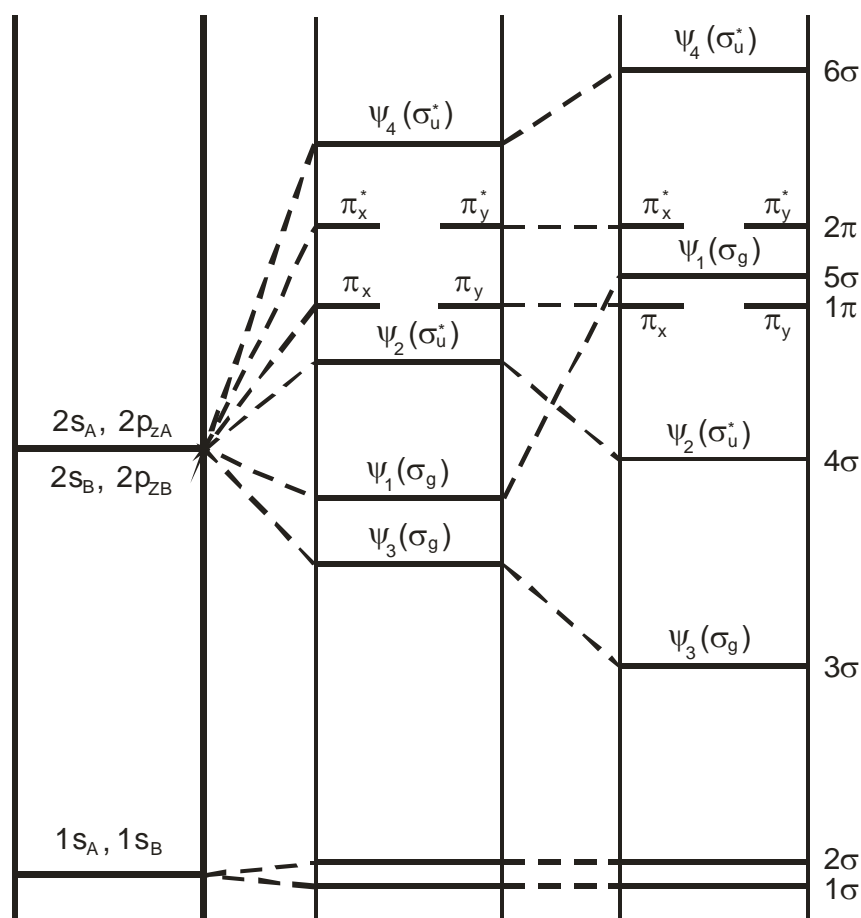
$$1\sigma_g < 2\sigma_u^* < 3\sigma_g < 4\sigma_u^* < 1\pi_x = 1\pi_y < 5\sigma_g < 2\pi_x^* = 2\pi_y^* < 6\sigma_u^*$$

Ёки шартли белгилашларда

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \sigma 2p_z < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$

Бир хил ядроли икки атомли молекулалар учун бу кетма-кетлик O_2 молекуласигача сақланади. Водород молекуласида гибридланиш бир хил энергияга эга бўлган s ва p -орбиталлар орасида бўлади. Кўп электронли атомларда $2p_z$ -орбиталнинг энергияси $2s$ никига қараганда юқори ва бу фарк ядронинг заряди ортган сари ортиб боради. Кислород молекуласигача бу фарк катта эмас ва шунинг учун конформацияларнинг ўзаро таъсир қилиш имконияти мавжуд бўлади. Кислороддан бошлаб s ва p ҳолатларнинг энергиялари орасидаги фарқ анча катта бўлади ва бунинг натижасида конфигурациялар орасида ўзаро таъсир бўлмайди ва шу сабабли иккинчи квант сатҳ МО ларининг “нормал” кетма-кетлиги кузатилади.

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$



2.15-расм. Бир хил ядроли молекулаларни молекуляр орбиталларининг жойлашиш кетма-кетлиги.

Қуйидаги 2.4 жадвалда даврий қонуннинг биринчи атомларини s ва p ҳолатларининг энергия фарқи келтирилган.

| Атом | H | Li | Be | B | C | N | O | F |
|---|---|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| $2s^k 2p^l \rightarrow 2s^{k-1} 2p^{l+1}$ | 0 | 178,28 | 262,93 | 344,59 | 403,56 | 1054,03 | 1510,48 | 2016,48 |
| Ўтиш энергияси, кЖ/моль | | | | | | | | |

2.3. ХЮККЕЛНИНГ МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАР (ХМО) УСУЛИ.

2.3.1. ҚЎШ БОҒЛИ СИСТЕМАЛАР УЧУН ХЮККЕЛ ЯҚИНЛАШУВИ

Навбат билан келувчи қўш ва якка боғларни ўз ичига олувчи, туташ боғли бирикмалар деб аталувчи органик моддаларнинг электрон тузилишини баёни, АОЧК МО усули чегарасида Хюккел яқинлашувига кўра олиб борилади. Бу яқинлашишга кўра, π боғлар σ боғларга боғлиқ бўлмаган ҳолда қаралади. π боғларнинг молекуляр орбиталлари АОЧК МО усулининг бирор кўриниши ёрдамида алоҳида топилади. Буларнинг ичида энг оддийси 1931

йилда немис математиги Э. Хюккел томонидан таклиф қилинган молекуляр орбиталларнинг ярим эмпирик усулидир (қисқача ХМО) (Хюккел яқинлашиши билан алмаштирманг). Хюккел усулининг ўзига хос хусусиятлари қуйидагилардан иборат;

1. Бир электронли тўлқин функцияси - молекуляр π орбитал, вариациялаш усули ёрдамида атом орбиталларининг чизиқли комбинацияси кўринишида қурилади.

$$\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + \dots + c_k\kappa_k \quad (3.1)$$

Қўш боғли системани тузишда бир хил атомлар (С-углерод) қатнашадиган оддий ҳолни қараймиз. Бу ҳолда κ_i АО лар углерод атомининг p_z - орбитали бўлиб, ψ ни тузишда ҳар бир атомдан биттадан, ҳаммаси бўлиб k та орбитал қатнашади.

2. Асрий аниқловчи

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

кўринишида тузилган бўлиб уни тартиби k -га тенг. Аниқловчининг қисқа ёзуви $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$ бўлади, яъни уни ечиш орқали k -та $E_1, E_2, E_3, \dots, E_k$ энергияли, $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_k$ молекуляр π орбиталлар олинади. ХМО усулида бир қатор соддалаштирилган тахминлар киритилади ва шунинг ҳисобига асрий аниқловчини ечиш ҳаммининг қурби етадиган даражага келади.

3. Биринчи соддалаштириш сифатида матрицанинг ҳамма диагонал элементлари $H_{ii} = \int \kappa_i^* \hat{H} \kappa_i d\tau = \alpha$ бир-бирига тенг деб қабул қилинади, яъни

$$H_{11} = H_{22} = \dots = H_{kk} = \alpha$$

Ҳақиқатан ҳам, H_{ii} тақрибан эркин атомдаги электроннинг орбитал энергиясига тенг ва шунинг учун, атомнинг молекуладаги жойига боғлиқ эмас. Кулон интегралари атомдан электронни чиқариб юбориш учун керак бўладиган ионлаш потенциалига тенг деб фараз қилинади. Тахлил шуни кўрсатадики, агар молекуладаги атомлар электрик нуқтаи-назардан нейтрал деб қаралса, кулон интегралини ўзгармас деб қилинган тахмин қаноатланарли бўлади (ионлар ва кутбли молекулалар учун бу тахминни қўллаб бўлмайди).

4. Иккинчи соддалаштириш шундан иборатки, бунда резонанс интегралари деб аталувчи диагонал бўлмаган H_{ij} элементларни, қўшни турган атомларга тегишлиларидан бошқа қолган ҳаммаси нолга тенг деб олинади, яъни $H_{ij} = \int \kappa_i^* \hat{H} \kappa_j d\tau = 0$ (агар i ва j лар қўшни атомларга тегишли бўлмаса). Бундай деб тахмин қилиш ўзида маълум хатоликлар борлигини соқит қилмайди, бу хатоликлар эса тўғридан-тўғри боғланмаган атомлар таъсирини ҳисобга олмаслик оқибатида бўлиши мумкин.

5. Учинчи соддалаштиришга кўра ўзаро қўшни бўлган атомлар учун резонанс интегралларининг ҳаммаси доимий ва бир-бирига тенг.

$H_{ij} = \int \kappa_i^* \hat{H} \kappa_j d\tau = \beta$ (i ва j лар қўшни атомларнинг индекслари). Бу тахмин кутбсиз боғга эга бўлган бирикмалар учун анча аниқ ва ҳамма углерод атомлари эквивалент бўлган бензол каби системалар учун жуда аниқ бўлади.

6. Ҳамма қопланиш интеграллари нолга тенг $S_{ij} = 0$. Бу ХМО усулидаги тўртинчи соддалаштириш. Нормаланган атом орбиталлари учун ҳамма интеграллар 1 га тенг, яъни $S_{ii} = \int \kappa_i^* \kappa_i d\tau = 1$.

7. Асосий ҳолатда молекуланинг $2n$ электрони n та энг куйи МО ни эгаллайди. Молекулани тўлиқ электрон энергияси ҳамма электронлар орбитал энергияларининг йиғиндисига тенг деб олинади.

$$E_{mol} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i \quad (3.2)$$

Бу тахминни асослаш учун орбитал яқинлашишни ифодасига

$$E_{mol} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i + E_{\text{электрон.узaroитаришишэнер.}} + E_{\text{ядролар.узaroитаришэнеог}}$$

кирувчи охириги икки ҳад электронлар итаришишини ўртача энергияси ва ядролар итаришишининг энергиялари бир-бирини компенсациялайди деб ҳисобланади. Бу яқинлашишда атомни электрон энергияси атомдаги орбитал энергияларнинг йиғиндисига тенг, яъни $2n\alpha$. Бундан молекулани диссоциялаш энергияси ёки молекула боғлари энергияларининг йиғиндиси

$$D = 2n\alpha - 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i \quad (3.3)$$

келиб чиқади. Электронлар сони тоқ бўлганда, (3.3) куйидаги кўринишга эга бўлади.

$$D = (2n+1)\alpha - 2 \sum_{i=1}^{i=n-1} E_i - E_n$$

Хюккелнинг бу тахмини камроқ асосга эга, чунки бу ерда атом ўзаклари орасидаги электронлар итаришиши ҳисобга олинмайди, лекин ҳар бир электрон бу майдонда ҳаракат қилади. Лекин, кутбли боғларга эга бўлмаган нейтрал молекулалар учун бу тахмин тўғри эканлигини тажриба кўрсатади.

$$2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i = 2n\alpha + m\beta \quad (3.4)$$

эканлиги кейинроқ кўринади, бу ерда m қандайдир сон.

8. Катта математик қийинчиликлар борлиги учун, кулон ва резонанс интеграллари α ва β лар одатда ҳисобланмайди балки, параметрлар сифатида қаралади, яъни энергиянинг ўлчов бирлиги сифатида хизмат қилади. Уларни баҳолашда тажриба ва ҳисоблашнинг натижалари солиштирилади. Шунинг учун ҳам, ХМО усули ярим эмпирик усулдир. Маълум бир синф моддалар учун олинган α ва β ларнинг қийматларини бошқаларига кўчириш (ишлатиш) мумкин эмас (масалан, полиенлар учун олинган қийматларни ароматик бирикмалар учун қўллаш ёки аксинча). Бир

синфга кирувчи моддаларникини бир-бирига қўлласа бўлади ва у боғларнинг энергиясини ҳисоблашда мақбул, яроқли натижалар беради.

Бу ерда санаб ўтилган соддалаштиришлар кўпчилик молекулалар учун етарли асосга эга эмас ва улар учун ХМО усули билан ҳисоблаш қизиқиш туғдирмайди.

Лекин, ароматик углеводородлар ва уларга яқин бўлган бирикмалар учун ХМО усули молекулани ва унинг электрон тузилишини тушунтиришда ҳамда спектрларини талқин қилишда қаноатланарли натижаларни беради. Янаям аниқроқ ярим эмпирик усулларни аввал бошданок яхши ривожланишига қарамасдан ХМО усули ўз мавқеини йўқотмаганлигини ва шунинг учун ҳам, уни ўрганиш кераклигининг сабаби ана шундадир.

Иккинчи сабаби шундан иборатки, бошқа ярим эмпирик усуллар у ёки бу даражада Хюккел усулига ўхшаш томонларга эга, шунинг учун ҳам, бу усул билан танишиш квант кимёсини ярим эмпирик усуллари ҳақида умумий тасаввурларни бериб уларни тушунишни енгиллаштириши мумкин.

ХМО усули чегарасида тўйинмаган органик бирикмалар молекуласи кимёвий хоссаларини ва унинг алоҳида қисмларини кимёвий фаоллигини тушунтиришда, атомдаги электрон зичлик ва заряд, эркин валентлик индекси ҳамда боғнинг тартиби каби тушунчалар кенг ишлатилади.

2.3.2. АТОМДАГИ ЭЛЕКТРОН ЗИЧЛИК

Агар, битта электрони бўлган МО $\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2$ кўринишга эга бўлса (бу ерда κ_1 ва κ_2 -атом орбиталлари), бу ҳолда, орбиталдаги битта электрон заряди шартли равишда икки атом ўртасида $c_1^2 : c_2^2$ нисбатда бўлиши мумкин ва c_1^2 ҳамда c_2^2 катталиклар 1 ва 2 атомлардаги электрон зичликни, электрон заряди бирлигида ташкил қилади. Табиийки, $c_1^2 + c_2^2 = 1$ (бу яқинлашишда қопланиш интеграллари эътиборга олинмади). Кўп атомли молекулани молекуляр орбитали МО АОЧК усулида қуйидаги кўринишга эга

$$\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + \dots = \sum c_r\kappa_r$$

Агар у, битта электрон билан банд бўлса, бу ҳолда атомдаги электрон заряди бирлигида олинган электрон зичлик c_r^2 га, агар орбиталда иккита электрон бўлса, $2c_r^2$ га тенг бўлади.

Агар битта эмас, балки худди шу атомларни ўз ичига олган бир нечта МО қаралаётган бўлса, у ҳолда r атомдаги электрон зичлик

$$q_r = \sum n_j c_{jr}^2 \quad (3.5)$$

га тенг бўлади, бу ерда r -атомнинг номери, j -МО нинг номери, n -орбиталнинг бандлиги (орбиталдаги электронлар сони $n=1$ ёки 2).

Ҳамма атомлар бўйича электрон зичлик йиғиндиси электронларнинг умумий сонига тенг. Энг содда мисол сифатида этан, этилен ва ацетилендаги углерод-углерод боғларни ҳосил қилган электронларнинг ҳаракатини муайян даражада чеклайдиган икки марказли МО ларни қараймиз. Бу молекулаларнинг ҳар бирида С атомлари тенг ҳуқуқлидир. Шунинг учун, МО H_2 молекуласида қандай кўринишга эга бўлган бўлса, худди шундай кўринишга эга бўлади.

$$\psi = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(\kappa_1 + \kappa_2)$$

бу ерда κ_1 ва κ_2 углероднинг АО лари, σ боғлар учун гибрид, π боғ учун эса p_z -типидаги АО дан иборат. Этанда σ^2 -боғнинг орбитали иккита электронга эга, коэффициентлари $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, бундан эса (3.5) га кўра

$$q_1 = q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

Атомлардаги электрон зичлик 1 га тенг, $q_1 + q_2$ эса 2 га тенг. Этилендаги $\sigma^2\pi^2$ (4 электрон) ва ацетилендаги $\sigma^2\pi^4$ (6 электрон) боғлар учун қилинган юқоридаги каби ҳисоблар $q_1 = q_2$ ва мос равишда 2 ҳамда 3 эканлигини беради. Кўпинча фақат π -электрон зичлик (πq_r) қаралади. (3.5) га кўра у, С атоми учун этиленда 1 га, ацетиленда эса 2 га тенг. Углерод атомидаги юқори электрон зичлик, ацетилен молекуласидаги водород атомини ёрқин ифодаланган кислоталик хоссасига эга бўлишига олиб келади.

Атомдаги электрон зичлик тушунчаси шартли характерга эга. Айтайлик агар $q_1 = 1$ ва $q_2 = 1$ бўлса, бу 1 ва 2 ядролар атрофида зичлик 1 га тенг ва улар оралиғида эса электрон йўқлигини билдирмайди. Ядролар оралиғидаги фазода ҳам электрон зичлик бўлади ва у, ядролар яқинида максимал қийматга эришади. Лекин, электрон зичликни қабул қилинган аниқланишига кўра, унинг ҳаммаси фақат иккала ядрога тегишли ва $q_1 = q_2 = 1$ дан электрон зичлик иккала ядро орасидаги боғда, худди H_2 молекуласидаги каби симметрик тақсимланган деган хулоса қилиш мумкин ҳолос.

2.3.3. АТОМДАГИ ЗАРЯДЛАР

Агар, атом боғ ҳосил қилиш учун бир электрон билан қатнашса ва атомдаги ҳисобланган зичлик $q_r = 1$ бўлса, атомни электронейтрал деб ҳисоблаш қабул қилинган. Агар, $q_r \neq 1$ бўлса, бу ҳолда электрон зичлик ё атомда тўпланади ё ундан бошқаларига «оқади». Бундай ҳолда атомга электрон заряди бирлигида ифодаланган маълум бир ζ (*дзета*)-зарядни қўшиб ёзса бўлади.

$$\zeta = 1 - q_r \tag{3.6}$$

Этанда $\zeta_1 = \zeta_2 = 1 - 1 = 0$. Кўпинча π -электронлар ҳосил қиладиган заряд қаралади. Этилендаги π -электрон заряди $\zeta_1 = \zeta_2 = 1 - \pi q_r = 1 - 1 = 0$. Худди шунга ўхшаш ацетилендаги π -электрон заряд (бунда π -боғларни ҳар бир атомдан иккитадан p -электронлар қатнашиб ҳосил қилишади) $\zeta_1 = \zeta_2 = 2 - \pi q_r = 2 - 2 = 0$ га тенг. Шундай қилиб этан, этилен ва ацетиленнинг $C \equiv C$ боғларидаги углерод атомлари электронейтрал ҳисобланади.

2.3.4. КИМЁВИЙ БОҒНИНГ ТАРТИБИ

Иккита r ва s атомлари орасидаги боғнинг тартиби деб, уларнинг c_{jr}, c_{js} коэффицентларига орбиталда жойлашган электронлар сонини кўпайтиришдан ҳосил бўлган ҳадларнинг йиғиндиси сифатида аниқланадиган p_{rs} катталиқга айтилади.

$$p_{rs} = \sum_{j=1}^{j=m} n_j c_{jr} c_{js} \quad (3.7)$$

Этандаги $C-C$ орасидаги σ -боғнинг тартиби бирга тенг ${}_{\sigma} p_{12} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 1$ бунга мос равишда $C-C$ орасидаги σ -боғнинг тартиби ҳамма углерод бирикмаларида бирга тенг деб ҳисобланади. Шунинг учун ҳам асосий эътибор π -боғларнинг тартибини ҳисоблашга қаратилган. Этилендаги π -боғнинг тартиби ҳам бирга тенг.

$${}_{\pi} p_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

Бунга кўра олефинларда ҳамма ажралган π -боғларнинг тартиби бирга тенг деб қабул қилинган. Этилендаги $\sigma\pi$ -боғларнинг тўлиқ тартиби: $p_{12} = {}_{\sigma} p_{12} + {}_{\pi} p_{12} = 2$ га тенг. Ацетилендаги π -боғнинг тартиби иккига тенг

${}_{\pi} p_{12} = 4 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 2$. Ацетилендаги боғларнинг тўлиқ тартиби учга тенг.

Шундай қилиб этан, этилен ва ацетилендаги углерод-углерод боғнинг тартиби мос равишда бирга, иккига ва учга тенг. Классик тасаввурларга мувофиқ бу молекулалар якка, қўш ва уч боғга эга. Умумий ҳолда боғнинг тартиби N_2^+, N_2^+ ва бошқа молекулаларда кузатилганидай, бутун сондан фарқ қилиши мумкин. Масалан, полиенлар ва ароматик углеводородларнинг молекулаларида боғнинг тартиби каср сон кўринишида бўлади. Боғ тартибини бундай аниқланиши шартли бўлади, чунки p_{rs} катталиқ МО учун олинган (кўлланилган, ишлатилган) яқинлашишга боғлиқ. Боғ тартибини физикавий моҳияти қуйидагидан келиб чиқади. $c_{jr} c_{js}$ кўпайтма қанча катта бўлса κ_1 ва κ_2 АО бир-бирини шунча кўпроқ қоплайди ва боғ шунча мустаҳкам бўлади. Демак, боғнинг тартиби унинг нисбий мустаҳкамлигини характерлайди. Ковалент боғ қанча мустаҳкам бўлса, у шунча қисқа бўлади.

Ҳақиқатан ҳам, боғнинг тартиби, мустаҳкамлиги ва узунлиги орасида мувофиқлик мавжуд.

Қуйидаги жадвалда этан, этилен ва ацетиленнинг С—С боғи учун бу характеристикалар қиёсланади.

3.1. Жадвал. Оддий углеводород молекулаларида С—С боғнинг тартиби ва узунлиги.

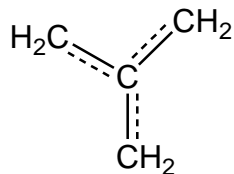
| Бирикма | Боғнинг узунлиги $r_{C-C} \cdot 10^{-10}$ м | МО АОЧК га кўра С—С боғнинг тўлиқ тартиби |
|----------|--|--|
| Этан | 1,5340 (1) | 1 |
| Этилен | 1,337 (2) | 2 |
| Ацетилен | 1,212 (3) | 3 |

Агар боғ тартиби маълум бўлса, боғ узунлигини боғ тартибига боғлиқлигидан фойдаланиб С—С боғ узунлигини ҳисоблаш мумкин ва аксинча.

2.3.5. ЭРКИН ВАЛЕНТЛИК ИНДЕКСИ

Тўйинмаган боғларга эга бўлган органик моддаларни реакцион қобилиятини тушунтиришда кўпинча эркин валентлик индекси ишлатилади. Углерод атоми қатнашиши мумкин бўлган σ ва π боғларнинг максимал сони (тўғрироғи боғлар тартибининг йиғиндиси) $N_{\max} = 4,732$ эканлигини кўрсатиш мумкин. Бундай имконият гипотетик **триметиленметан радикалининг** марказий атомида амалга ошади. У, учта σ ва учта π боғ ҳосил қилишда қатнашади. Ҳисоблашга кўра ҳар бир π -боғнинг тартиби $\frac{\sqrt{3}}{3}$ га тенг. Боғлар

тартибининг йиғиндиси $N_{\max} = 3 + 3\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) = 4,732$ тенг. Агар углерод атоми бирикмаларда қатнашиб $N_r < N_{\max}$ боғ ҳосил қилса, бу ҳолда унда эркин валентлик қолади. Бу валентликнинг индекси $F_r = N_{\max} - N_r = N_{\max} - \sum p_{rs}$ бўлади.



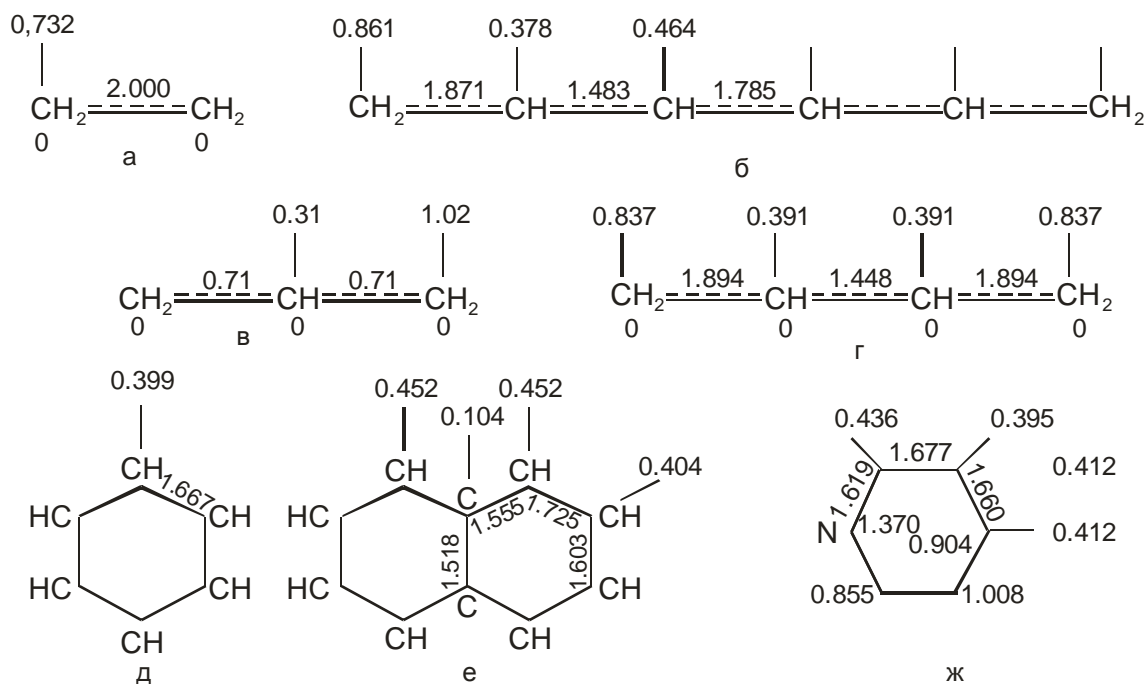
Фақат σ -боғ ҳосил қилишда қатнашувчи атомлар учун «эркин валентлик индекси» тушунчасини қўллаб бўлмайди, масалан, этандаги каби. Аксинча, $N_r = 4$ бўлган этилендаги углерод атоми учун $F_r = 4,732 - 4 = 0,732$. Бу

ерда С атоми тартиби доим бирга тенг бўлган учта σ ва тартиби $\pi P_{12} = 1$ бўлган битта π боғ ҳосил қилишда қатнашади. Эркин валентлик индекси 0,732 этилен молекуласи қўш боғли жойига бошқа атомларни қўшиб олиш қобилятига эга эканлигини кўрсатади. F_r қанча катта бўлса, нейтрал атомларни қўшиб олиш реакцияларида молекулани фаоллиги шунча юқори бўлади. Одатда эркин радикаллар учун $F_r > 1$ индекси характерлидир.

2.3.6. МОЛЕКУЛЯР ДИАГРАММАЛАР

МО усулининг маълум яқинлашиши орқали ҳисобланган электрон зичликни, атомлардаги зарядларни, боғларнинг тартибини, ва эркин валентлик индексларини молекула структура формуласининг тегишли жойларига ёзиш қабул қилинган. Бундай маълумотлар ёзилган структура формуласига молекуляр диаграмма дейилади. Мисол сифатида этиленнинг молекуляр диаграммасини қараймиз. Бу ерда стрелка орқали углерод атомининг эркин валентлик индекси кўрсатилган (симметрия мулоҳазасидан келиб чиқиб стрелкани иккинчи углерод атомида ҳам кўрсатишга ҳожат йўқ). С=С боғнинг устида уни тўлиқ тартиби кўрсатилган.

Этилен атомларининг ҳаммасида электрон заряди нолга тенг бўлгани учун (электронейтраллик) диаграммада зарядлар ҳам, электрон зичлик ҳам кўрсатилмаган. Пиридин молекуласида С ва N атомларнинг электроманфийлиги ҳар хил бўлгани учун ҳалқани ҳар хил атомларида π -электрон зичлик ҳар хил. У, юқоридаги суратда тегишли атомларда кўрсатилган. Бу ерда ҳисобланган q , ξ , p ва N катталиклар шартли характеристикалар ҳисобланади, чунки АОЧК усули тақрибийдир, ва тўлқин функциясини c_i коэффициентлари қабул қилинган яқинлашишга боғлиқ. Молекула таркибидаги алоҳида боғларни ва бир гомологик қатордаги молекулаларни ўзаро таққослаш (солиштириш) асосида қилинган таҳлилда бу тушунчалар фойдали бўлиши мумкин, лекин уларни молекула реакцион қобилятини бир қийматли характеристикалари сифатида ҳисоблаш мумкин эмас.



3.1 –расм. Этилен (а), гексатриен (б), аллил (в), бутадиен (г), бензол (д), нафталин (е), пиридин (ж) ларнинг молекуляр диаграммалари.

2.3.7. ХЮККЕЛ УСУЛИНИ ПОЛИЕНЛАРГА ТАТБИҚ ЭТИШ

Полиенлар, очик занжирли, кўш ва якка боғлари (классик тасаввурларга кўра) навбат билан жойлашган C_nH_{n+2} формула орқали ифодаланувчи тўйинмаган углеводородлардир. Полиенлар углеводород атомларини сонига қараб жуфт ва тоққа бўлинади. Жуфт полиенлар оддий молекулаларга киради, масалан бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Углерод атомлари сони тоқ бўлган полиенлар эркин радикаллар бўлиб, уларнинг энг соддаси аллил радикалидир.



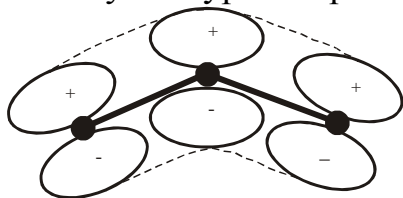
Эркин валентлик классик формулаларда атом устига нуқта қўйиш билан белгиланади.

Аллилни бошқача формула орқали ҳам ёзиш мумкинлигини осон сезиш мумкин.



Бирикма бир хил кучга эга бўлган икки ёки кўпроқ структура формулалари билан ифодаланган ҳолларда, кўп марказли МО ларни локалланган МО ларга алмаштириш мумкин эмас. Шу муносабат билан аллил ва бошқа тоқ полиенларга ўхшаган системаларни локалланган МО лар усули орқали баён қилишнинг имкони бўлмайди. Қуйидаги расмда (3.2 – расм) аллил углерод атомлари p_z -АО ларини қопланиш схемаси келтирилган (σ -

орбиталлар қалин чизик билан кўрсатилган). Бу ерда 1 ва 2 атомлар орасида этилендаги боғга ўхшаган ажратилган, иккиланган $\pi\sigma$ -боғни вужудга келиши мумкин эмас. Чунки 2-атомнинг p_z -орбитали бир хил эҳтимолият билан 1 ва 3 атомларнинг p_z -орбиталлари билан комбинациялана олади. Шунинг учун ҳам бунга ўхшаган молекулаларнинг электрон тузилишини, ҳамма ядроларни ўраб олувчи кўп марказли π орбиталлар ёрдамида баён қилиш қабул қилинган. Бунга кўра σ -орбиталлар мустақил деб ҳисобланиб ажратилади.



3.2 – расм. Аллил радикалида p_z – атом орбиталларининг коплиниш схемаси

π -орбиталларнинг энергияси σ -орбиталларникига қараганда юқори бўлганлиги учун, улар молекуланинг реакцион қобилияти ва спектри учун масъул деб ҳисобланади ва шунинг учун ҳам одатда σ -орбиталлар қаралмайди. Лекин амалда, ҳозиргача бўлган маълумотларга қараганда, σ ва π -орбиталларни бир-бирига ўзаро таъсири етарли даражада катта ва бу уларнинг хоссаларига жиддий таъсир қилади. Жуфт полиенларга ҳам шундай ёндошишни қўллаш мумкин.

Хюккел усулини полиенларга қўллашни аллил радикали ва бутадиен молекуласи мисолида қараймиз.

Аллил, тоқ полиенлар вакили ҳисобланади. Аллилнинг π -электронлари учун МО АОЧК усули билан тузилган тўлқин функцияси қуйидаги кўринишга эга.

$$\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + c_3\kappa_3$$

бу ерда κ_1 , κ_2 ва κ_3 лар учта углерод атомининг p_z -атом орбиталлари.

Аллил учун асрий аниқловчи

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

Хюккелнинг МО усулига кўра $S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$, қолган ҳамма $S_{ij} = 0$, $H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$; ўзаро қўшни турган атом жуфтларининг резонанс интеграллари $H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = \beta$, қўшни бўлмаган атомлар учун эса $H_{13} = H_{31} = 0$. Бу соддалаштиришлардан сўнг асрий аниқловчи қуйидаги кўринишни олади.

$$D = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Аниқловчининг ҳамма ҳадларини β га бўлиб $x = (\alpha - E) / \beta$ параметрни киритиш жуда қулай. Бунинг натижасида

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \text{ ни оламиз.}$$

Аниқловчини бундай кўриниши ҳамма полиенлар учун умумийдир: асосий диагонал бўйлаб $x = (\alpha - E) / \beta$ катталиклар, унга қўшни турган кичкина диагоналларда бирлар (1 сони) жойлашган бўлиб, қолган ҳамма элементлари нолга тенг. Коулсон кўрсатганидек бу аниқловчининг ечими

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1} \quad (3.10)$$

бўлади.

Бу ерда j -сатҳнинг (МО нинг) номери; n -полиендаги углерод атомларининг сони. Бу молекуляр орбиталларнинг коэффицентлари учун қуйидаги формулани оламиз.

$$C_{jr} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{rj\pi}{n+1} \quad (3.11)$$

Бундан орбиталларнинг энергиясини топамиз.

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta, \quad E_2 = \alpha, \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

π -энергетик сатҳларни схемаси қуйидаги суратда келтирилган (3.3 - расм).

Иккита электрон боғловчи ва битта электрон боғламайдиган π -орбиталларни тўлдиради. Бўшаштирувчи π -орбитал бўш ва "боғловчи" электронлар сонини кўплиги учун π -электрон система турғун бўлади. Аллил π -электронларининг (иккита боғловчи ва битта боғламайдиган орбиталларда жойлашган) энергияси қуйидагича бўлади.

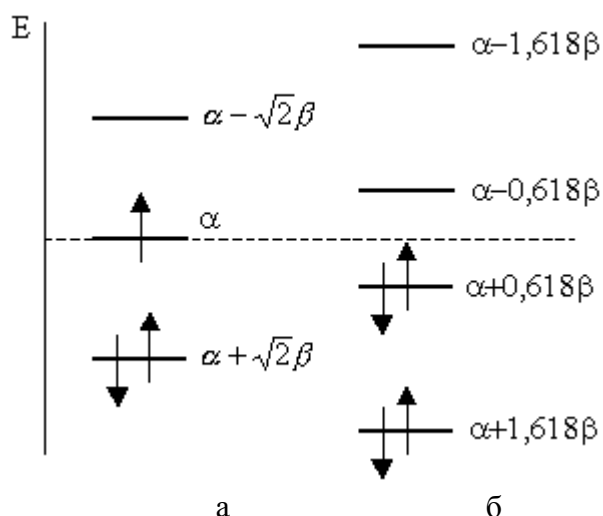
$$E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2} \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2} \beta.$$

$$D = 2n\alpha - 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

га кўра аллил π -боғларини диссоциациялаш энергияси

$$D_\pi = 3\alpha - (3\alpha + 2\sqrt{2} \beta) = -2\sqrt{2} \beta$$

бўлади.



3.3 - расм. Аллил (а) ва бутадиеи (б) молекуляр орбиталларини бандлиги (эгалланганлиги) ва энергетик сатҳлари.

Агар аллил учун худди этиленга ўхшаш локаллашган қўш боғли $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ классик формула тўғри бўлганда эди $D_\pi = -2\beta$ бўларди. Аллилда мавжуд бўлган π -электронларни делокализацияси натижасида, делокализация энергияси деб аталадиган энергия пасайиши $E_d = -2\sqrt{2}\beta - (2\beta) = -0,82\beta$ ни ташкил қилади. Шундай қилиб, π -электронлар делокализацияси система энергиясини камайтиради ва аллил молекуласи турғунлигини чегараланган, алоҳида π -боғ бўлган ҳолатига қараганда $0,82\beta$ катталиққа оширади. Аллилни уч тўлқин функцияси учун (3.11) га кўра c_1, c_2, c_3 коэффициентларни топамиз

$$\psi_1 = \frac{1}{2}c_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}c_2 + \frac{1}{2}c_3$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}c_1 + 0c_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}c_3$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}c_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}c_2 + \frac{1}{2}c_3$$

ψ_3 -бўшаштирувчи орбитал бўлганлиги учун мос равишда унда иккита тугун нуқтаси бор (тўлқин функцияси ядролар орасида икки марта ўз ишорасини ўзгартиради). Олдинги бўлимдаги (3.5) формулага кўра атомлардаги π -электрон зичлиқни ва (3.6) га кўра атомлардаги зарядларни аниқлаймиз.

$$\pi q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \quad \varsigma_1 = 1 - 1 = 0$$

$$\pi q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \times 0 = 1, \quad \varsigma_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\pi q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \quad \varsigma_3 = 1 - 1 = 0$$

Кўриниб турибдики, аллил радикалида π -электрон зичлик текис тақсимланган, атомларда зарядлар йўқ, яъни радикал электронейтралдир. Ўтган бўлимдаги (3.7) формула ёрдамида π -боғни тартибини ҳисоблаймиз.

$${}_{\pi} P_{12} = 2c_{11}c_{12} + 1c_{21}c_{22} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \left(-\frac{1}{2}\right) \times 0 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71$$

$${}_{\pi} P_{23} = 2c_{12}c_{13} + 1c_{22}c_{23} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} + 1 \times 0 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71$$

Эркин валентлик индексларини топамиз. Аллилни охирида жойлашган углерод атоми (1) учта σ ва тартиби 0,71 га тенг бўлган битта π -боғларни ҳосил қилишда қатнашади. Бундан $N_1 = 3 + 0,71 = 3,71$ келиб чиқади. Эркин валентлик индекси $F_1 = 4,732 - 3,71 = 1,02$ га тенг. Шунга ўхшаш $F_3 = 1,02$. Аллилни марказий углерод атоми (2) учта σ ва тартиби 0,71 бўлган иккита π -боғда қатнашади. Шунинг учун $N_2 = 3 + 2 \times 0,71 = 3 + 1,42 = 4,42$. Бу ҳолда эркин валентлик индекси $F_1 = 4,732 - 4,42 = 0,31$ га тенг. Энди аллилни молекуляр диаграммасини куриш мумкин. Ҳар бир атомни остига ёзилган сон уни зарядини кўрсатади, аллил учун улар нолга тенг. Эркин валентлик индекслари шуни кўрсатадики, аллилга бошқа атом ёки радикални қўшилиш эҳтимоли уни бошида ва охирида жойлашган атомлари учун, марказида жойлашган атомга қараганда катта бўлади.

Мунозара ниҳоясида боғламайдиган орбиталига битта электрон қўшиб олган аллилни, яъни аллил анион-радикалини қараймиз. Олдин атомлардаги зарядлар π -электрон зичликни топамиз.

$${}_{\pi} q_1 = {}_{\pi} q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2} + 1 = \frac{3}{2}$$

$${}_{\pi} q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 2 \times 0 = 1$$

Электрон зичликларининг йиғиндиси анион-радикалдаги π -электронлар сонига тенг, яъни $2\left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$:

$$\text{Зарядлар } {}_{\pi} \zeta_1 = {}_{\pi} \zeta_3 = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}; \quad {}_{\pi} \zeta_2 = 1 - 1 = 0$$

Ҳисобларга қараганда марказий атом электронейтрал, анион-радикални боши ва охирида жойлашган атомларни ҳар бирига электрон зарядини ярми тўғри келади. Шунинг учун улар кимёвий реакцияларда катионлар томонидан "хужум" жойига айланади. Боғни тартиби

$${}_{\pi} P_{12} = 2\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \times 0\right) = 0,707$$

га тенг. Боғ тартиби молекулада қандай бўлса, радикалда ҳам худди шундай бўлади, чунки энг юқори банд молекуляр орбитал, боғламайдигандир. Шунинг учун, унда электрон сонини ўзгариши боғ тартибини ўзгартирмайди.

Аллил анион-радикали π -системасини энергияси куйидаги формула орқали топилади.

$$E_{\pi} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

π -боғларни диссоциациялаш энергияси

$$D_{\pi} = 4\alpha - (4\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = -2\sqrt{2}\beta \text{ га тенг.}$$

Бажарилган ҳисоблар сўзсиз Хюккелни молекуляр орбиталлар усулини оддий ва нафис эканлигини намоён этади. Лекин унинг камчиликларидан бири дарҳол кўзга ташланади.

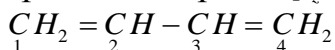
Бу усул орқали қилинган ҳисобларда аллил ва анион-радикал учун боғ энергиялари бир хил қийматга, яъни $-2\sqrt{2}\beta$ га эга. Лекин боғламайдиган молекуляр орбиталга иккинчи электронни киритиш, бу орбиталда электронлараро итаришишни вужудга келтиради ва шунинг учун радикал анионга қараганда турғун бўлиши керак, бу эса ҳисоблаш натижаларида акс этмайди. Бу далил Хюккелни молекуляр орбиталлар усулида ишлатиладиган яқинлашиш жуда тақрибий эканлигидан далолат беради. Шунинг учун ҳам ҳисобланган қийматлар аниқ миқдорий характеристикалар бўлмасдан сифат характериға эгадир.

2.3.8. БУТАДИЕН МОЛЕКУЛАСИНИ ХМО УСУЛИ БИЛАН ҲИСОБЛАШ

Бутадиен, жуфт полиенларга киради. Классик назарияга кўра бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ кўш боғли молекула ҳисобланади. Хюккел яқинлашишида молекула скелети $\text{C}-\text{H}$ ва $\text{C}-\text{C}$ ларни σ -боғлари билан аниқланади ва тўртта p_z -электронидан (ҳар бир углерод атомидан биттадан) ташкил топган $\text{C}-\text{C}$ ни π -боғлари алоҳида қаралади. Ҳосил бўлувчи тўртта π -орбиталлар локалланмаган, тўрт марказлидир. МОХ усулида π -орбиталнинг тўлқин функцияси куйидаги кўринишга эга

$$\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + c_3\kappa_3 + c_4\kappa_4 \quad (3.12)$$

Бу ерда c_1, c_2, c_3, c_4 лар мос равишда $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ АО ларини π -МО га кўшган улушлари. Бир электронли тўлқин функциялари $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ лар 1, 2, 3 ва 4 углерод атомларини p_z -АО лари.



Бутадиен учун асрий аниқловчи куйидаги кўринишга эга бўлади.

$$D = \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.13)$$

Хюккелга кўра куйидаги соддалаштиришлар киритилади.

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha;$$

$$H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = H_{34} = H_{43} = \beta;$$

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1;$$

$$S_{12} = S_{13} = S_{14} = S_{21} = S_{23} = S_{24} = S_{31} = S_{32} = S_{34} = S_{41} = S_{42} = S_{43} = 0;$$

$$H_{13} = H_{14} = H_{24} = H_{31} = H_{41} = 0;$$

Бу соддалаштиришлардан сўнг (3.13) қуйидаги кўринишни олади

$$D = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.14)$$

Аниқловчини ҳар бир элементини бир хил сонга бўлган билан унинг қиймати ўзгармайди деган қоидага кўра (3.14) ни ҳар бир ҳадини β га бўламиз ва $x = (\alpha - E) / \beta$ деб белгилаб оламиз. Шундан сўнг (3.14) қуйидаги кўринишга келади.

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (3.15)$$

Бу 4-тартибли аниқловчи қуйидагича ечилади. Кўпайтувчиларга ажратиш теоремасига кўра

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (-1)^2 x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^3 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - x - x) - (x^2 - 1) = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Тўртинчи даражали тенгламани илдизларини топамиз. Буни учун тенгламани қуйидагича ўзгартирамиз.

$$x^4 - 3x^2 + 1 = (x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1) = 0.$$

Бу иккала квадрат тенгламани тўртта илдизини топамиз.

$$x_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4}}{2} = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}; \quad x_{3,4} = \frac{1 \pm \sqrt{1+4}}{2} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2};$$

x ни ўрнига унинг ифодасини қўйиб α ва β лар доимий бўлганлиги учун E_1, E_2, E_3, E_4 энергияларнинг қийматларини топамиз.

$$x_1 = \frac{\alpha - E_1}{\beta} = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} \rightarrow 2\alpha - 2E_1 = (\sqrt{5} - 1)\beta \rightarrow 2\alpha - (\sqrt{5} - 1)\beta = 2E_1;$$

$$E_1 = \frac{2\alpha - (\sqrt{5} - 1)\beta}{2} = \alpha - 0,618\beta$$

$$x_2 = \frac{\alpha - E_2}{\beta} = \frac{-1 - \sqrt{5}}{2} \rightarrow 2\alpha - 2E_2 = (-1 - \sqrt{5})\beta \rightarrow 2\alpha - (-1 - \sqrt{5})\beta = 2E_2;$$

$$E_2 = \frac{2\alpha + (1 + \sqrt{5})\beta}{2} = \alpha + 1,618\beta$$

Худди шулардек $x_{3,4}$ дан $E_3 = \alpha - 1,618\beta$ ва $E_4 = \alpha + 0,618\beta$ ларни топамиз.

Резонанс интегралли манфий ($\beta < 0$) эканлигини ҳисобга олиб энергияси паст бўлган сатҳларни боғловчи π -МО ларга, энергияси юқори бўлганларини эса бўшаштирувчи π -МО ларга ажратиб энергиясини ортишига қараб қайтадан номерлаймиз.

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1,618\beta \\ E_2 &= \alpha + 0,618\beta \end{aligned} \right\} \text{боғловчи } \pi\text{-МО лар}$$

$$\left. \begin{aligned} E_3 &= \alpha - 0,618\beta \\ E_4 &= \alpha - 1,618\beta \end{aligned} \right\} \text{бўшаштирувчи } \pi\text{-МО лар.}$$

Энди энергияси E_1, E_2, E_3, E_4 бўлган молекуляр орбиталларнинг тўлқин функцияларини топамиз. Бунинг учун (3.15) детерминантга мос келувчи асрий тенгламаларни тузамиз.

$$c_1x + c_2 = 0; c_1 + c_2x + c_3 = 0; c_2 + c_3x + c_4 = 0; c_3 + c_4x = 0$$

Энергияси энг паст бўлган биринчи МО учун

$$x = -\left[\frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \right].$$

x ни бу қийматини система тенгламаларидаги ўрнига қўямиз ва қуйидагича ҳаракат қиламиз.

$$c_1 \left[-\frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \right] + c_2 = 0$$

бундан

$$c_2 = \left[\frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \right] c_1 \tag{3.16}$$

Иккинчи тенгламадан

$$\begin{aligned} c_3 &= -c_1 - c_2x = -c_1 - c_2 \left[-\frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \right] = -c_1 - \left[\frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \right] c_1 \left[-\frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \right] = \\ &= -c_1 + \left(\frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right)^2 c_1 = \left[\left(\frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right)^2 - 1 \right] c_1 = \left(\frac{1 + 2\sqrt{5} + 5}{4} - 1 \right) c_1 = \\ &= \left(\frac{2 + 2\sqrt{5}}{4} \right) c_1 = \frac{2}{4} (1 + \sqrt{5}) c_1 = \left(\frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right) c_1 \end{aligned} \tag{3.17}$$

(юқорида c_2 ни ўрнига уни (3.16) ифодадаги қиймати қўйилади)

Тўртинчи тенгламага x ни қийматини қўйиб қуйидагини оламиз.

$$c_3 + c_4 \left[-\frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \right] = 0 \text{ бундан } c_3 = c_4 \left(\frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right)$$

Тенгламани иккала томонини c_4 ни олдидаги коэффициентга бўлиб қуйидагини оламиз.

$c_4 = \frac{2}{1+\sqrt{5}} c_3$ бунга c_3 ни қийматини (3.17) дан келтириб қўямиз

$$c_4 = \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) c_1 \left(\frac{2}{1+\sqrt{5}} \right) = c_1$$

Энди коэффициентларни сон қийматларини топиш учун нормалаштириш шартидан фойдаланамиз. Унга кўра $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$; Бу тенгламага юқорида топилган c_2, c_3, c_4 коэффициентларни c_1 орқали ифодаланган қийматларини қўямиз.

$$\begin{aligned} c_1^2 + \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right)^2 c_1^2 + \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right)^2 c_1^2 + c_1^2 &= c_1^2 \left[2 + 2 \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right)^2 \right] = c_1^2 \left[2 + 2 \left(\frac{1+2\sqrt{5}+5}{4} \right) \right] = \\ &= c_1^2 \left[2 + \frac{6+2\sqrt{5}}{2} \right] = c_1^2 \left(\frac{10+2\sqrt{5}}{2} \right) = c_1^2 (5+\sqrt{5}) = 1 \end{aligned}$$

бундан

$$c_1^2 = \frac{1}{5+\sqrt{5}}; c_1 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} = c_4;$$

$$\text{Демак } c_1 = c_4 = \left(\frac{1}{5+\sqrt{5}} \right)^{1/2};$$

c_1 нинг бу қиймати орқали c_2 ва c_3 ларнинг ҳам сон қийматларини топамиз.

$$c_2 = c_3 = \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) \left(\frac{1}{5+\sqrt{5}} \right)^{1/2};$$

c_1, c_2, c_3, c_4 ларнинг бу қийматларини (3.12) га қўйиб қуйидагини оламиз.

$$\begin{aligned} \psi_1 = c_1 \kappa_1 + c_2 \kappa_2 + c_3 \kappa_3 + c_4 \kappa_4 &= \left(\frac{1}{5+\sqrt{5}} \right)^{1/2} \kappa_1 + \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) \left(\frac{1}{5+\sqrt{5}} \right)^{1/2} \kappa_2 + \\ &+ \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) \left(\frac{1}{5+\sqrt{5}} \right)^{1/2} \kappa_3 + \left(\frac{1}{5+\sqrt{5}} \right)^{1/2} \kappa_4 = 0,3717\kappa_1 + 0,6015\kappa_2 + 0,6015\kappa_3 + 0,3717\kappa_4 \end{aligned}$$

Демак

$$\psi_1 = 0,3717\kappa_1 + 0,6015\kappa_2 + 0,6015\kappa_3 + 0,3717\kappa_4$$

Ҳар бир МО ни ҳисоблаш учун энергиянинг ҳар бир қиймати учун юқоридаги ҳисоблашларни такрорлаш керак. (Бу ҳисоблашлар ўқувчининг ўзига ҳавола).

Бутадиеннинг молекуляр орбиталлари қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\psi_1 = 0,3717\kappa_1 + 0,6015\kappa_2 + 0,6015\kappa_3 + 0,3717\kappa_4$$

$$\psi_2 = 0,6015\kappa_1 + 0,3717\kappa_2 - 0,3717\kappa_3 - 0,6015\kappa_4$$

$$\psi_3 = 0,6015\kappa_1 - 0,3717\kappa_2 - 0,3717\kappa_3 + 0,6015\kappa_4$$

$$\psi_4 = 0,3717\kappa_1 - 0,6015\kappa_2 + 0,6015\kappa_3 - 0,3717\kappa_4$$

Аллилдаги каби боғламовчи МО бу ерда йўқ. Орбиталларни ва уларга электронларни жойлаштириш схемаси юқоридаги суратда кўрсатилган. Энергиянинг минималлик ва Паули қоидаларига кўра бутадиенни тўрта π -электрони боғловчи π -МО ларга жойлашади.

Демак, бутадиенни тўлиқ энергияси (электрон энергияси) тўртта электрон энергияларини йиғиндисига тенг. Битта МО да жойлашган иккита электроннинг энергиялари тенг бўлганлиги учун. π -Электронларнинг тўлиқ энергияси.

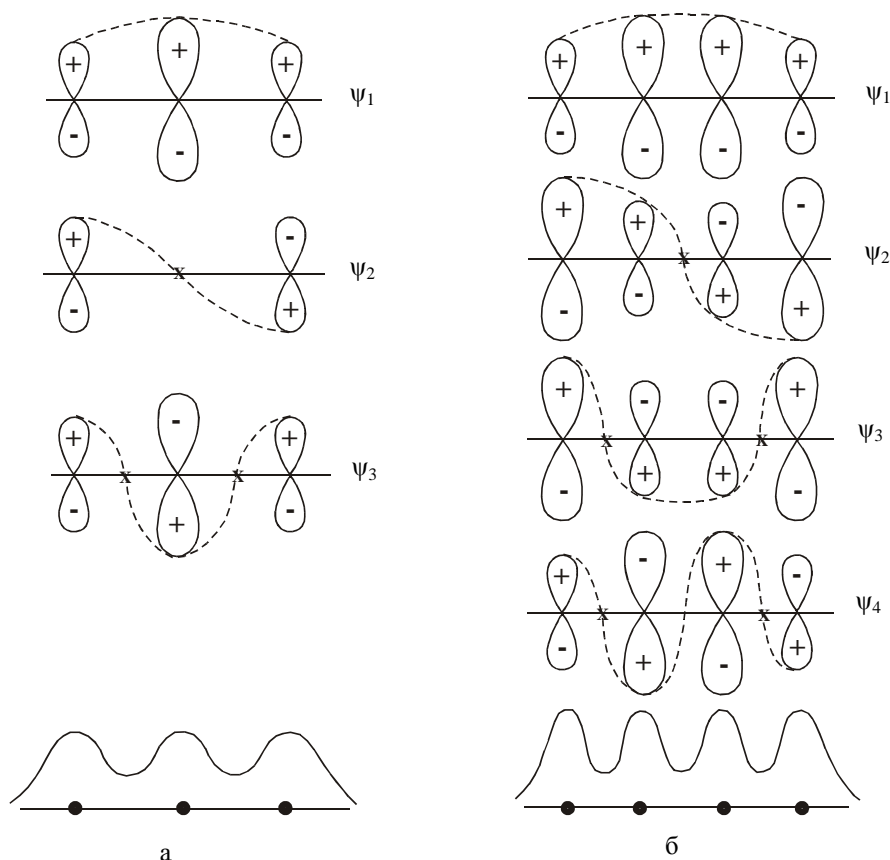
$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta;$$

га, π -боғларни узилиш энергияси эса $D_{\pi} = -4,472\beta$ га тенг. Алоҳида (изолированный) турган иккита этилен боғли гипотетик $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ молекуланинг энергиясига нисбатан энергияни камайиши

$$E_D = -4,472\beta - (-4\beta) = -0,472\beta \text{ га тенг.}$$

Хюккел усулида β интеграл параметр сифатида қаралади, уни квантмеханик усул орқали ҳисобламайдилар, балки тажриба натижаларига кўра баҳолайдилар. Олефинларни каталитик гидрирлаганда 127 кЖ/моль энергия, бутадиенни гидрирлаганда эса иккита алоҳида алоҳида жойлашган $\text{C}=\text{C}$ боғ борлиги учун кутилган 254 кЖ/моль ўрнига 239 кЖ/моль энергия ажралиб чиқади. Агар боғларни кўшилиб кетиши, яъни делоколизация бутадиен энергиясини 15 кЖ/моль га камайтирди деб ҳисобласак $E_D = -0,472\beta = 15$ кЖ/моль бўлади. Бундан $\beta \approx -32$ кЖ/моль эканлиги келиб чиқади. Бошқа тоқ полиен молекулаларини бу усул билан ҳисоблаганда бу катталиқдан фойдаланиш мумкин. Лекин резонанс интегралини бундай йўл билан баҳолашда маълум асосизлик бор, чунки этилендан бутадиенга ўтганда ҳамма $\text{C}-\text{C}$ ва $\text{C}-\text{H}$ боғларни энергияси ўзгармасдан қолади деб ҳисобланади, аммо бу далилни ўзи исботланмаган. Шунинг учун, β интегралларни термохимийвий ёки бошқа тажрибаларни натижаларига кўра аниқлашга алоҳида урғу бериш керак эмас. Энг қуйи молекуляр орбитал (ψ_1) тугун нуқталарга эга эмас, электрон булут бутун қуйи боғлар занжирини ўраб олади, бу эса уни юксак даражада боғловчилик характерини таъминлайди. Энг юқори орбиталда (ψ_4) эса бунга тескари электрон булут ядролар атрофига тўпланган, ядролар оралиғида эса электрон булут зичлиги нолга тенг, бу эса уни кучли бўшаштирувчилик қобилиятини характерлайди. Бутадиен МО ларининг кўриниши ва уларда электрон булутни тақсимланиши қуйидаги расмларда тасвирланган (3.4б-расм).

Бутадиен МО ларининг c_i коэффициентлари орқали π -боғларнинг тартибини, атомлардаги зарядлар миқдорини ва эркин валентлик индексларини осон ҳисоблаш мумкин. (бутадиен молекуляр диаграммасига қаранг).

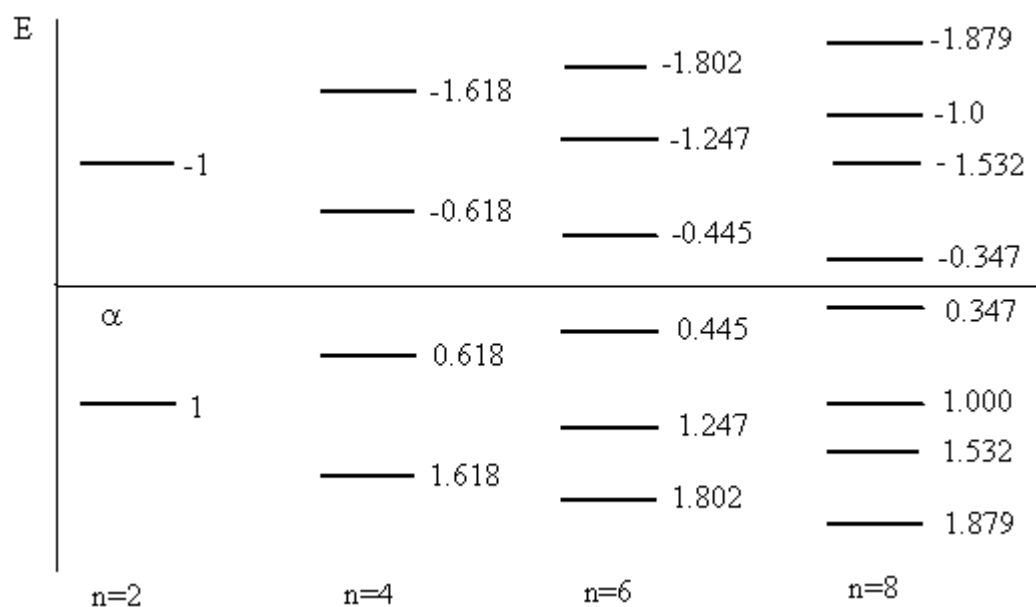


3.4 - расм. Аллил (а) ва бутадиен (б) учун молекуляр орбитал тўлқин функцияларини схемаси ва бу молекулалар учун электрон зичликни тақсимланиши ($2\psi_1^2 + 2\psi_2^2$), x-молекуляр орбиталларни тугун нуқталари.

Кўриниб турибдики, бутадиен молекуласига эркин атомлар ёки радикаллар "хужум" қилганда унинг четки атомлари жуда фаолдир. Худди аллилдаги каби атомларда зарядлар йўқ. Шунинг учун аллил ва бутадиен молекулаларида углерод атомларини электронейтраллиги ҳақидаги хулосани бошқа полиенлар учун ҳам умумлаштириш мумкин. Бундан, ион "хужуми" вақтида полиенни ҳамма углерод атомлари бу ион билан таъсирда бир хил имкониятга эгаллиги келиб чиқади. Ҳисоблар шуни кўрсатадики, бутадиенда π -боғлар аллилдан фарқли (аллилда иккала π -боғни тартиби бир хил) ҳар хил тартибга эга. Бу молекулани тузилишига мос келади. Бутадиендаги четки боғлар кўш боғларга яқин ($r = 1,35 \cdot 10^{-10}$ м), марказий боғ эса яқка боғга яқин ($r = 1,46 \cdot 10^{-10}$ м), яъни электрон булутини тақсимланиш картинаси классик структура формуласи $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ берадиган тақсимланишга яқин.

Мавзу якунида полиен молекулалари энергетик сатҳлари системасини аллил радикали C_3H_5 (тоқ) ва бутадиен C_4H_6 (жуфт) мисолида таҳлил қиламиз. Бундан ва (1) Коулсон формуласини таҳлилидан, жуфт полиенларда $n/2$ та боғловчи МО нинг мавжудлиги ва уларни ҳаммаси электрон жуфти

билан тўлганлиги ҳамда бўшаштирувчи орбиталларда (бундай орбиталлар сони ҳам $n/2$ та) электрон йўқлиги келиб чиқади (яъни улар бўш). Ток полиенларда $(n-1)/2$ та боғловчи орбитал (уларни ҳаммаси электрон жуфтлари билан тўлган) ва яна шунча бўшаштирувчи орбитал (ҳаммаси бўш) шунингдек битта бир электрон билан банд бўлган боғламайдиган орбитал бор. Шунинг учун ҳам жуфт полиенлар - оддий молекулалар, тоқлари эса радикалларга киради. Молекулада углерод атомлари сонини кўпайиши билан кўшни сатҳлар орасидаги масофа камаяди, шунингдек юқори банд молекуляр орбитал (ЮБМО) билан қуйи бўш МО (ҚБМО) орбитал орасидаги масофа ҳам камаяди.



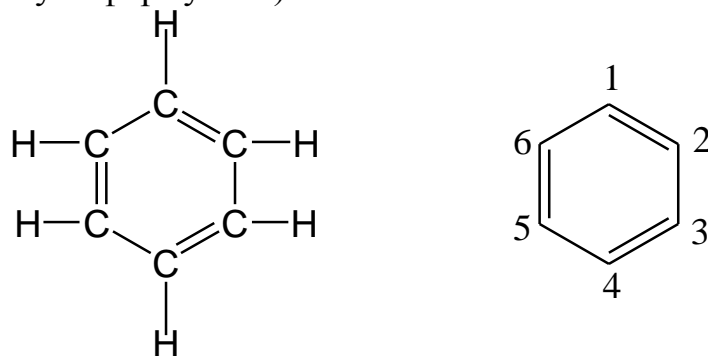
3.5 - расм. Жуфт полиенлар МО ларини энергетик сатҳлари α сатҳга нисбатан β бирликларида.

Бу ҳол уларни ҳоссаларида ўз аксини топади. Биринчидан, ЮБМО дан ҚБМО га ўтиш энергияси камаяди ва ютилиш спектри Борни частоталар қоидасига кўра паст частотали соҳага силжийди (узунроқ тўлқинли). Шунинг учун ҳам, полиенлар C_{10} дан кейин ранг оладилар. Иккинчидан, атомлар сони жуда кўп бўлган полиенларда сатҳлар жудаям яқин бўлиб юқори тўлган МО ва қуйи бўш МО сатҳлар орасидаги "оралиқ" жуда ҳам кичик бўлади. Сатҳларни бундай системаси ярим ўтказгичлардаги сатҳлар системасини эслатади ва углерод атомларини сони жуда кўп бўлган полиенлар (юқори молекулали полиенлар) ярим ўтказгич хоссасини намоён қилади. Полиенлардаги π -электронлар МО ларини қараб ўтилган кўриниши, нима учун бу ерда электрон зичлигини локаллашган орбиталлар чегарасида баён қилишни қўллаш мумкин эмаслигини ҳам тушунтиради. Молекула тузилишини классик формулалари ҳам яроқсиздир, айниқса, тоқ полиенлар учун.

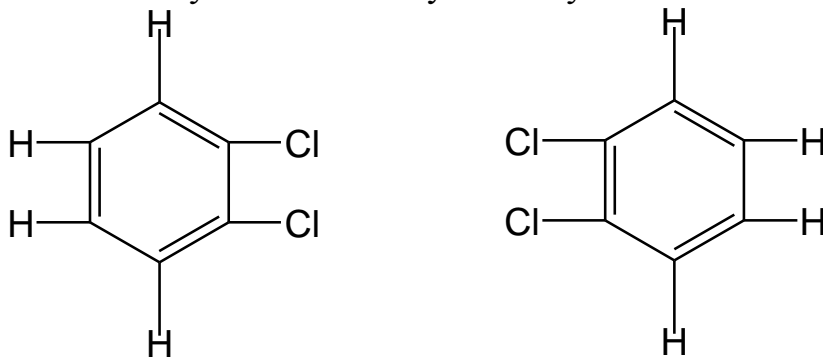
2.3.9. ХЮККЕЛНИНГ МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАР УСУЛИНИ (ХМО) АРОМАТИК БИРИКМАЛАРГА ҚЎЛЛАШ

Органик кимёда, аввал бошда, ароматик бирикмаларга бензол, унинг хосилалари ва асосида кондесирланган бензол халқалари ётган бирикмалар киритилган эди.

Бензол C_6H_6 энг оддий ва ажойиб хоссалари билан ажралиб турадиган жуда муҳим ароматик бирикмадир. У, бирикиш реакцияларида фаол эмас, аксинча, унинг учун ўрин олиш реакцияси характерлидир. Бу хоссалар ароматик бирикмаларнинг ҳаммаси учун асосий бўлиб ҳисобланади. Бензолнинг халқали тузилиши 1865 йили Кекуле томонидан очилган бўлиб у, бензол учун иккиланган ва якка боғлар навбат билан жойлашган формулани таклиф қилди (Кекуле формуласи).



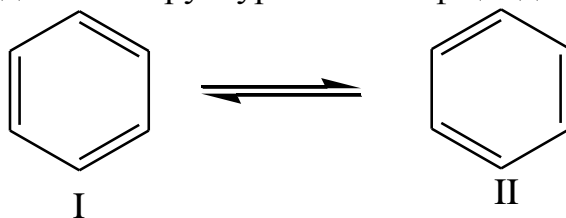
Лекин, Кекуленинг навбат билан жойлашган ҳамда узунлиги ҳар хил бўлган $C-C$ ва $C=C$ боғларни ўз ичига олган формуласи тажриба натижаларига тўғри келмайди. Гипотетик "Кекуле бензоли" худди тўйинмаган углеводородлар каби икки боғли жойига галоген молекулаларини фаол бириктириб олиши керак эди. Аксинча, бензол учун водород ўрнига галогенни олиш реакцияси характерлидир. Лекин, бу ерда ҳам далиллар Кекуле формуласини инкор қилади. Кекуле формуласига кўра *o*-дихлорбензол икки хил тузилишга эга бўлиши мумкин.



Лекин, ҳақиқатда фақат битта *o*-дихлорбензол бор.

Кекуле, тўйинмаган бирикмаларни бу ўзгача (айрича, одатдан ташқари) хоссаларини халқадаги иккиланган боғларнинг осциляцияси (тебраниши)

орқали тушунтиришга ҳаракат қилди ва бу қийинчиликдан чиқиш мақсадида бензол учун бир вақтда икки структурани таклиф қилди.



Бундай ҳолда олтига С—С боғ ўзига хос равишда "тенглашиб" ҳамма углерод атомларининг эквивалентлиги таъминланарди. Кейинчалик ўтказилган спектрал ва электронографик тажрибалар ҳеч қандай ўзгача Кекуле структуралари йўқлигини кўрсатди. Бензол молекуласи, асосида углерод атомларидан ташкил топган (ССС бурчак 120° га тенг тўғри олтибурчак ётган ясси конфигурацияга эга эканлиги маълум бўлди. Бензолда НСС бурчак ҳам 120° га тенг. Унда С—С боғнинг узунлиги якка ($1,534 \text{ \AA}$) ва иккиланган ($1,337 \text{ \AA}$) боғларнинг ўртасида бўлиб $1,399 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ га тенгдир. Бошқа ароматик бирикмалар ҳам ясси халқаларга эга.

Электрон тасаввурлар ривожланиши билан химикларда ароматик бирикмаларни кимёвий ва бошқа айрича хоссаларини уларнинг электрон тузилиши орқали тушунтириш истаги табиий равишда пайдо бўлди. Бундан келиб чиқиб масалани электрон тузилишини қайси ўзгача томонлари ароматик хоссалар пайдо бўлишига олиб келади ва бундай хоссалар тўйинмаган бирикмалар орасида фақат бензол ва унинг ҳосилаларигагина хосми қабилида қўйиш мумкин. Бу каби саволларга молекуляр орбиталлар назарияси (Хюккел, 1931 йил) муваффақиятли жавоб берди.

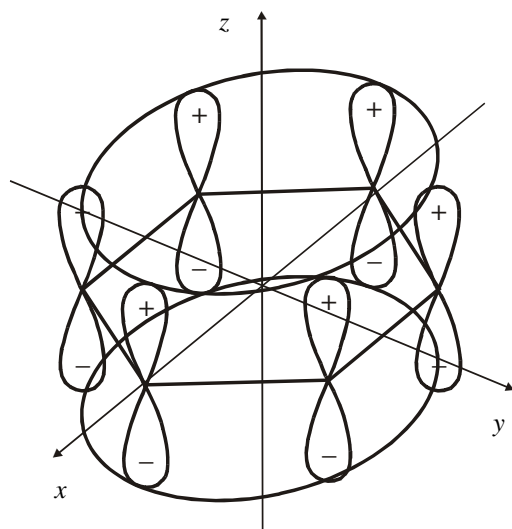
2.3.10. ХМО УСУЛИДА БЕНЗОЛ МОЛЕКУЛАСИ

Ароматиклик муаммосини қараганда биринчи навбатда бензолга тўхтаб ўтамиз ва унинг ҳамма ароматик бирикмалар учун характерли бўлган айрича хоссаларини таъкидлаймиз: а) узунлиги бўйича якка ва иккиланган боғларни оралиғида бўлган, тенглашган С—С боғли ясси халқа; б) тўйинмаган углеводород бўлишига қарамасдан бирикиш реакцияларида қатнашмайди, бошқача қилиб айтганда бензол ҳалқасини маълум кимёвий турғунлиги; в) молекула диамагнит киритувчанлигининг анизотропияси.

Бензолни ароматиклик муаммосини ечиш масаласига Хюккелнинг ёндошиши қуйидагидан иборат.

Бензолнинг (30) ўттизта валент электрондан иборат бир бутун системаси симметриясига қараб тақрибан σ ва π электронлар системасига бўлинади. Молекуланинг ясси гавдаси (скелети) локалланган икки марказли С—С ва С—Н σ -боғлардан ташкил топган деб қаралади. Ҳар бир С атоми уч электрон билан иккита С—С ва битта С—Н боғда sp^2 -гибридланиш ҳолатида

катнашади, бу мулоҳазани тўғрилигини ядроларни текисликда жойлашганлиги ва боғлар орасидаги бурчакни 120^0 эканлиги тасдиқлайди. Олтита углерод атомининг ҳар қайсида яна биттадан p_z - электрон бор. p_z - Атом орбиталларининг ўқи ҳалқа текислигига перпендикулярдир. Қаралаётган p_z - орбитални иккита қўшни С-атомларининг p_z - орбиталлари билан комбинация ҳосил қилиш эҳтимолияти бир хилдир. Бу ерда боғларни локалланган икки марказли π -орбиталлар орқали баён қилишнинг иложи йўқ. Ягона имконият, углерод атомларининг ҳамма p_z - орбиталларини чизикли комбинациясидан тузилган ва бир вақтда ҳамма углерод атомларини ўраб оладиган олти марказли π -орбиталларни қарашдан иборатдир (3.6 – расм).



3.6 – расм. Бензолда углеродни олтита p_z -атом орбиталидан олти марказли π -молекуляр орбитални ҳосил бўлиш схемаси.

Кўришиб турибдики, бундай молекуляр орбиталлар олтита, учта боғловчи ва учта бўшаштирувчи.

ХМО усулида бензолнинг молекуляр орбитали қуйидаги кўринишга эга.

$$\psi = c_1\mathcal{K}_1 + c_2\mathcal{K}_2 + c_3\mathcal{K}_3 + c_4\mathcal{K}_4 + c_5\mathcal{K}_5 + c_6\mathcal{K}_6$$

ХМО усулида бензолнинг π -орбиталлари учун, худди аллил учун қилганимиз каби, асрий аниқловчини ёзиш қийин эмас.

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

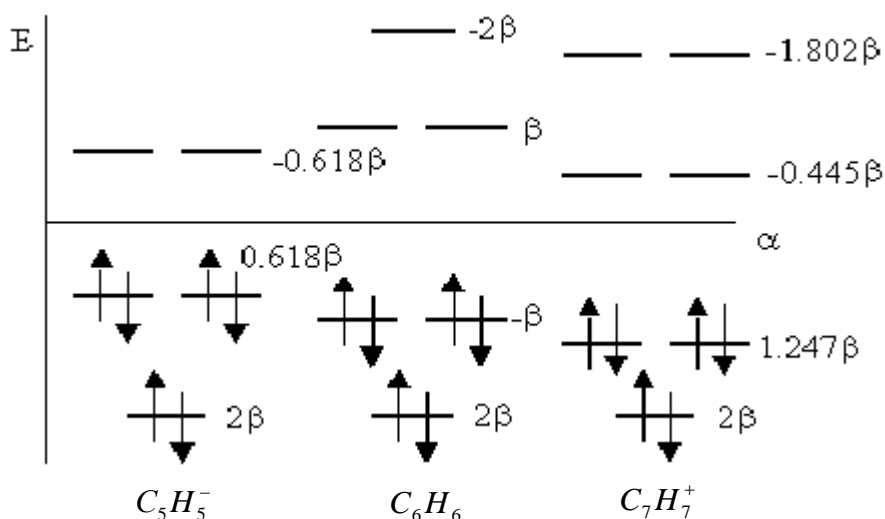
Циклик деб аталадиган бу аниқловчи полиенлар учун ёзилган аниқловчидан бир мунча фарқ қилади ва қуйидаги умумий ечимга эга.

$$x = \frac{(\alpha - E)}{\beta} = -2 \cos\left(\frac{2j\pi}{n}\right)$$

бундан

$$E = \alpha + 2\beta \cos \frac{2j\pi}{n} \quad (3.18)$$

Бу ерда n - циклдаги углерод атомларини сони, ёки аниқловчини тартиби; j - 1, 2, 3, ... n сонларни қабул қилувчи бутун сон, ёки МО нинг тартиб рақами. ХМО усули орқали кўриладиган олти молекуляр орбиталнинг энергетик сатҳлари қуйидаги расмларда кўрсатилган (3.7 – расм).



3.7 - расм. Секстант π -электрон системалар молекуляр орбиталларининг энергетик сатҳлари.

Энг қуйи орбиталнинг энергияси

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad (j = 6)$$

Кейинги икки боғловчи молекуляр орбиталлар вырожденныйдир.

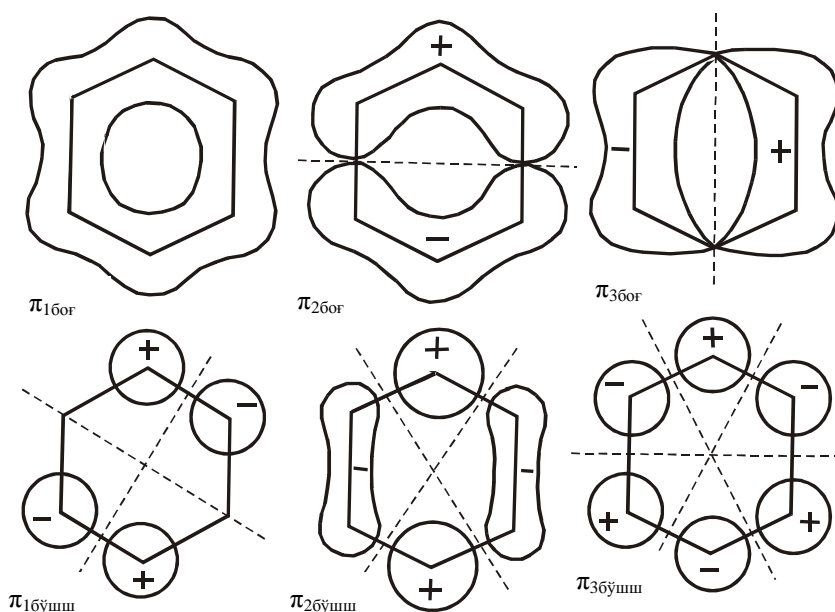
$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta \quad (j = 1 \text{ ва } 5)$$

Бўшаштирувчи орбиталлар худди кўзгуда акс этган каби жойлашган сатҳларга эга.

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta \quad (j = 2 \text{ ва } 4)$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta \quad (j = 3)$$

Асрий аниқловчини ечиб бензолнинг олти молекуляр орбиталини ифодаловчи тўлқин функцияларини коэффициентларини топамиз (жадвалга қаранг). Бу орбиталларга тегишли чегаравий сиртлар қуйидаги расмларда келтирилган (3.8 – расм).



3.8-расм. Бензолнинг молекуляр орбиталлари.

Булар орқали молекуляр орбиталларнинг боғловчилик қобилиятини яхшилаб кузатиш мумкин. Энг қуйи π_1 -орбитал тугун нуқталарига эга эмас, иккита вырожденный π_2 - ва π_3 -боғловчи орбиталлар биттадан тугун текислигига эга (шунинг учун энергияси бўйича π_1 дан юқоридир), вырожденный бўшаштирувчи π_2^* - ва π_1^* -орбиталлар иккитадан ва ниҳоят энг юқори бўшаштирувчи π_3^* -орбитал эса учта тугун текислигига эга. Тугунлар ҳар бир атом жуфтнинг орасига жойлашгандир. Бу ҳолат π_3^* -орбитали энергиясини юқори бўлишига сабаб бўлади.

Энди молекуляр орбиталларни ва уларнинг энергиясини билган ҳолда ароматик молекулаларнинг айрича хоссаларини тушунтиришга киришиш мумкин. Улардан биринчиси, молекуланинг турғунлиги, яъни бензол ва унинг хосилаларини тўйинмаган характерга эга бўлишига қарамасдан бирикиш реакцияларида фаол эмаслиги. Бензолда локалланган икки марказли "этилен" боғлари йўқ, бундай боғлар олефинларни бирикиш реакцияларида фаол бўлишига маъсулдир ва Кекулени гипотетик бензолида ҳам шундай деб тахмин қилинган эди. π -боғларни электронлари бутун бензол ҳалқасини ўраб олган локалланмаган олти марказли молекуляр орбиталларда жойлашади, бўшаштирувчи π -орбиталлар эса бўш, яъни уларда электрон йўқ.

3.2. Жадвал. Бензол молекуласини молекуляр π - орбиталлари ва уларга мос келувчи энергетик сатҳлари ($\kappa - p_z$, атом орбиталлари).

| Боғнинг тип | π -орбитал | Энергетик сатҳлар |
|-------------|----------------|-------------------|
|-------------|----------------|-------------------|

| | | |
|------------------------|---|-------------------------|
| π_1 боғловчи | $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 + \kappa_4 + \kappa_5 + \kappa_6)$ | $E_1 = \alpha + 2\beta$ |
| π_2 боғловчи | $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\kappa_1 + \kappa_2 - \kappa_3 - 2\kappa_4 - \kappa_5 + \kappa_6)$ | $E_2 = \alpha + \beta$ |
| π_3 боғловчи | $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\kappa_2 + \kappa_3 - \kappa_5 - \kappa_6)$ | $E_3 = \alpha + \beta$ |
| π_1^* бўшаштирувчи | $\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\kappa_2 - \kappa_3 + \kappa_5 + \kappa_6)$ | $E_4 = \alpha - \beta$ |
| π_2^* бўшаштирувчи | $\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\kappa_1 - \kappa_2 - \kappa_3 + 2\kappa_4 - \kappa_5 - \kappa_6)$ | $E_5 = \alpha - \beta$ |
| π_3^* бўшаштирувчи | $\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\kappa_1 - \kappa_2 + \kappa_3 - \kappa_4 + \kappa_5 - \kappa_6)$ | $E_6 = \alpha - 2\beta$ |

Ҳамма боғловчи π -орбиталлар электронлар билан тўлган (расмга қаранг) бўлиб спини нолга тенг бўлган секстет, олти электронли ёпик қобик ҳосил қилади. π - электронлар секстети, худди асл газлар атомида p^6 - электронлар жуда турғун секстет ҳосил қилгани каби жуда турғун конфигурациядир. Боғловчи электронлар секстетини турғунлиги ва бензолда бўшаштирувчи электронларнинг йўқлиги асосий физикавий реалликдир, бу эса унинг кимёвий турғунлигини таъминлайди ва у олефинлардан фарқли ўлароқ галоген атомларини бириктириб олишга қобилиятсиздир. ХМО усули орқали ҳисобланган бензолдаги боғ тартиби ва эркин валентлик индекслари ҳам бундан далолат беради. Боғловчи π_1 , π_2 ва π_3 -орбиталлар учун топилган коэффициентлардан фойдаланиб боғ тартибини ҳисоблаймиз. Мисол учун 1 ва 2 атомлар орасидаги боғни оламиз (молекула юқори симметрияга эга бўлгани учун боғ тартиби ҳамма кўшни атомлар жуфти учун бир хилдир). (3.7) формулага кўра

$$p_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{\sqrt{6}} + 2 \frac{2}{\sqrt{12}} \frac{1}{\sqrt{12}} + 2 \times 0 \times \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{2}{6} + \frac{4}{12} + 0 = \frac{2}{3} = 0,667$$

1 ва 2 атомлар орасидаги σ -боғни ҳам ҳисобга олсак бензолдаги боғ тартиби 1,667 га тенг бўлади. Бу қиймат олефинлардаги иккиланган боғ тартибидан фарқ қилади. Эркин валентлик индекси бензолдаги С атоми Н атоми ($p_{rs} = 1$) билан битта ва бензол ҳалқасидаги ($p_{rs} = 1,667$) ўз кўшнилари билан иккита боғ ҳосил қилишини ҳисобга олиб аниқланади.

$$F_r = 4,732 - 2 \times 1,667 - 1 = 0,399$$

Эркин валентлик индексининг кичик қийматга эга бўлиши ҳам унга бошқа атом ва радикаллар "хужум" қилганда бензолни кам реакцион қобилиятга эга эканлигини кўрсатади.

ХМО усули чегарасида аниқланган яна битта характеристика, делокализация энергияси ҳам бензолнинг термодинамик турғунлигини кўрсатади. Делокализация энергияси E_D деганда ХМО усули чегарасида

хисобланган реал системадаги π - боғларнинг энергияси билан этилен боғларга эга бўлган гипотетик молекула π - боғларининг энергиялари орасидаги фарқ тушунилади. Бензолда π - боғларнинг энергияси

$$E_{\pi} = 2E_1 + 4E_2 = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

π - боғларнинг узулиш энергияси эса

$$D_{\pi} = 6\alpha - (6\alpha + 8\beta) = -8\beta$$

Кекулени уч этилен боғли гипотетик бензолида

$$E_{\pi} = 6(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$$

π -боғларнинг узилиш энергияси эса

$$D_{\pi} = 6\alpha - (6\alpha + 6\beta) = -6\beta$$

Бундан

$$E_D = -8\beta - (-6\beta) = -2\beta$$

Резонанс интегрални манфий катталиқ бўлгани учун, реал бензол уч олефин боғга эга бўлган гипотетик бензолга қараганда юқорида турғунликка эга. Шундан эҳсан чиқармаслик керакки, делокализация энергияси ва эркин боғ индекслари фақатгина ХМО усули чегарасидагина маънога эга бўлган шартли катталиқлардир.

Бензолнинг иккинчи характерли хусусияти, унинг молекуласини тўғри олтибурчакли ясси конфигурацияга (шаклга) эга бўлишидир. Бундай шакл ароматиклик учун масъулми? ХМО усули чегарасида бу саволга ҳам ҳа деган жавоб оламиз. Бензол молекуласи тўғри олтибурчакли занжир шаклига эга бўлгани учун электрон зичликни σ ва π - системаларга бўлиш мумкин. Фақат ясси молекуладагина занжирдаги атомларнинг ҳаммасини p_z - АО ларини ўқи бир-бирига қатъий паралел бўлади, бу эса ўз навбатида бензолни кўпчилик айрича хоссаларига масъул бўлган π - орбиталарни ягона системасини тузишга имкон беради. Шундай қилиб, ароматик бирикмаларни асосида ясси ёпиқ занжирга эга бўлиш шартли ётади. Шунингдек, тўғри олтибурчакли конфигурация ароматик бирикмаларни турғун бўлишини ҳам таъминлайди. Локалланган молекуляр орбиталлар усули чегарасида бензолнинг ҳамма боғлари орасидаги бурчакларнинг бир-бирига тенг бўлиши (120°) унда бир-бирини максимал қоплайдиган sp^2 - гибридланиш мавжудлигини кўрсатади. Бу эса ўз навбатида, бензолдаги σ - боғларни максимал турғунликка эга бўлишига сабаб бўлади. Боғлар орасидаги бурчак 90° ёки 135° бўлган ясси занжирга ўтилса (квадрат ва саккизбурчак), бундай шакллар углерод атомларининг атом орбиталларини қопланишини кескин камайтириб натижада ёпиқ занжирни беқарор ҳолатга келтирган бўларди. Демак, углероднинг ароматик бирикмалари учун молекула ясси конфигурацияга эга бўлиши лозимдир (зарурдир, шартдир). Олти бурчакли ясси конфигурация эса ҳаммасидан кўра маъқулдир, лекин бу ягона имконият эмас, беш ва етти аъзоли (атомли) ёпиқ занжирлар ҳам бундай имкониятга эга.

Бензолни яна бир муҳим хоссаси, уни диамагнит киритувчанлигини ҳам ХМО усулини натижасига кўра тушунтириш мумкин. π - орбиталарни делоколизацияси, яъни электрон булутини маълум ядролар оралиғида тўпланмаганлиги π - электронларни бензол ҳалқасини бутун узунлиги бўйлаб эркин ҳаракат қилишини кўрсатади. Бензол магнит майдонига киритилганда электронларни ҳалқа бўйлаб қилаётган ҳаракати худди қаршиликка учрамайдиган айланма ток каби маълум йўналиш бўйлаб бўлади. Электронларнинг бу айланма ҳаракати натижасида, йўналиши бензол ҳалқаси текислигига перпендикуляр бўлган индукцияланган магнит моменти пайдо бўлади. Шунинг учун, бу йўналишда бензолни диамагнит киритувчанлиги бошқа ихтиёрий йўналишдагига қараганда катта бўлиши керак. Диамагнит киритувчанликни айланма ток тасаввурларига асосланиб ҳисобланган қиймати тажрибада топилганига жуда яқиндир.

ХМО усули билан қилинган таҳлилдан келиб чиқиб бензол ароматлигини физикавий асослари нимадан иборат эканлигини тушуниш ва бунга асосланиб, қайси тўйинмаган бирикмалар ароматик хоссага эга бўлиши тўғрисида хулоса қилиш мумкин. Биринчидан, модда молекуласи ҳалқани ўраб олган π - электронларнинг яхлит бир бутун системасини ташкил қилувчи (π -электрон секстет) углерод атомларидан иборат ясси ҳалқага эга бўлиши керак.

Ҳамма боғловчи МО лар электрон жуфтлари билан тўлган бўлиши, ҳамма бўшаштирувчи орбиталлар эса бўш бўлиши керак. σ - орбиталларни энг турғун бўлишини таъминлайдиган олти аъзоли ҳалқа энг турғун бўлиши керак (бу ҳолда ҳалқада "кучланиш" бўлмайди). Лекин, беш ёки етти бурчакли ҳалқалар ҳам эътибордан четда қолмаслиги керак. Бундай ҳалқаларда бурчаклар 120° дан кам четлашади (108° ва 129°).

ХМО усули бензол, унинг ҳосилалари ва асосини бензол ҳалқаси ташкил этган нафталин, антрацен, фенантрен ва бошқа шу каби кондерсирланган углеводородларнинг хоссаларини илгаридан айтишга имкон беради ҳамда уларни яхшилаб тушунтиради. Бензол ҳалқасига эга бўлмаган гетероатомлардан иборат ҳалқалар ҳам ароматик турғун бирикмалар бўлиши мумкин, агар уларда делокалланган орбиталлар ҳамда олти π -электрондан иборат яхлит система ҳосил бўлса. Масалан, боразол, пиридин, пиррол шунингдек фуран, тиофен каби беш аъзоли гетероциклларда.

2.3.11. ХЮККЕЛНИНГ $4n+2$ ҚОИДАСИ ВА БЕНЗОЛ ҲАЛҚАСИГА ЭГА БЎЛМАГАН АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Атомларда p^6 -электрон секстетидан ташқари $s^2, d^{10} f^{14}$ - конфигурацияли барқарор ҳолатлар ҳам мавжуд эканлигини билган ҳолда, фақат π - электронлар секстетигина молекулаларнинг ароматиклик хоссасига сабабчими деган ўринли савол туғилади. Бу саволга « $4n+2$ қоида» ни яратиш

билан Э.Хюккел жавоб берди; атомлари тригонал гибридланиш орқали бириккан ва фақат $4n+2$ та электронга эга бўлган ясси бир ҳалқали системалар нисбатан барқарор бўлади.

Бу қоида π - электронли ҳалқали системалар учун ёзилган аниқловчи,

$$E = \alpha + 2\beta \cos \frac{2j\pi}{n}$$

кўринишдаги ечимга эга бўлишга олиб келувчи ХМО назариясидан келиб чиқади. Бу ечимда энергияси $\alpha + 2\beta$ бўлган қуйи боғловчи орбиталь доимо иккита электрон билан, энергияси юқори бўлган қолган ҳамма боғловчи орбиталлар икки марта вырожденный бўлиб 4 та электрон билан тўлган бўлади. Агар, бундай орбиталлар сони, аниқроғи вырожденный орбиталлар жуфтлигининг сони (бензолда бундай орбиталлар бир жуфт, яъни $n=1$) n та бўлса, у ҳолда π -электрон қават $4n+2$ та электронга эга бўлади. Бунга мос равишда 2, 6, 10, 14, ... электронга эга бўлган ясси бир ҳалқали бирикмалар ҳам ароматиклик хоссасига эга бўлади. Хюккел қоидаси тажрибада яхши тасдиқланади. Бунга бир нечта мисоллар келтирамыз.

Циклопропенил радикалининг катиони $C_3H_3^+$ икки электронга эга бўлиши мумкин. Катион $C_3H_3^+$ тажрибада олинган эмас, лекин унинг трифенил алмашган ҳосиласи, органик бирикмаларда эриган иони (масалан, бромид) маълум. Олти электронли системаларга бензолдан ташқари $C_5H_5^-$ ва $C_7H_7^+$ ионлари киради.

Бу ионларнинг π - энергетик сатҳлари 3.7 – расмда кўрсатилган. Циклопентадиенил $C_5H_5^-$ аниони, $K^+C_5H_5^-$ бирикмада илгаридан маълум. Бу анионнинг турғунлиги биринчи марта Хюккел томонидан тушунтирилди. Бу ерда ҳам, электрон секстети худди бензолдаги каби учта боғловчи орбитални тўлдиради, бўшаштирувчи орбиталларда эса электрон йўқ. Циклогептатриенил радикалининг катионида $C_7H_7^+$ ҳам π -электронларнинг худди шундай системаси бўлиши керак. Хюккел қоидасига кўра мавжуд бўлиши илгаридан башорат қилинган бу ион 1954 йилда синтез қилинди. Ҳозир у, $C_7H_7^+Br^-$ каби тузга ўхшаш бирикмалар ҳосил қилувчи тропилий иони сифатида маълумдир. Тропилий ионини синтез қилиш ва унинг хоссаларини ўрганиш Хюккел назариясининг катта ғалабаси бўлди. Хюккел қоидасига таяниб циклобутадиен C_4H_4 ва циклооктатетраен C_8H_8 каби молекулалар учун ясси ҳалқаларнинг турғун эмаслигини илгаридан айтиш мумкин эди. Бу молекулалар мос равишда 4 ва 8 та π -электронга эга бўлгани учун Хюккелни $4n+2$ қоидасига бўйсинмайди.

Циклооктатетраен молекуласи ванна шаклига эга ва ўзининг хоссаларига кўра ароматик бирикмаларга кирмайди. Лекин, $C_8H_8^{2-}$ иони Хюккелга кўра ясси шаклга эга бўлиши керак, чунки унда 10 та π -электрон бор ($10=4n+2$; $n=2$ бўлганда). $K_2C_8H_8$ Тузи олинган ва электрон парамагнит

резонанси спектроскопиясининг маълумотларига кўра $C_8H_8^{2-}$ иони ясси шаклга эга.

1962 йилда қисман ясси шаклли лекин, хоссасига кўра ароматик π -секстетга эга бўлган бирикма синтез қилинди. Циклооктатетраен C_8H_8 ўзига протон кўшиб олиш натижасида етти аъзоли ясси шаклга эга бўлган $C_8H_9^+$ ион ҳосил қилади. Ион молекуласида тармоқланган (ответвленной) CN_2 группа ҳалқага перпендикуляр текисликда ётади.

Хюккелнинг $4n+2$ қоидаси катта циклга эга бўлган аннуленлар деб аталадиган тоқ полиенларга ҳам тегишлидир. Масалан, 14 ($=4*3+2$), 18 ($=4*4+2$), ва 22 ($=4*5+2$) та π -электронга эга бўлган аннуленлар ароматик бўлган ҳолда 12, 16, 20 ва 24 та π -электронга эга бўлганлари шундай хоссага эга эмас. Хюккелнинг бу қоидаси якка цикли молекулалар учун таърифланган (чиқарилган, айтилган) бўлишига қарамасдан унга кўпинча нафталин, фенантрен ва хризен каби 10, 14 ва 18 та π -электронга эга бўлган кўп цикли системалар ҳам бўйсинади. Лекин π -электронлар сони $4n+2$ қоидага кўра ҳисобланганидан фарқ қилувчи аммо, ароматиклик хоссага эга бўлган кўп цикли системалар ҳам учрайди. Масалан, пирен (16 та) ва коранеп (24 та). Бу бирикмаларнинг ҳаммасида молекуладаги якка циклларнинг ароматиклиги бутун молекула бу хоссани намоён қилишига сабаб бўлса керак.

2.3.12. ХМО УСУЛИ ЁРДАМИДА МОЛЕКУЛАНИНГ БАЪЗИ КАТТАЛИКЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

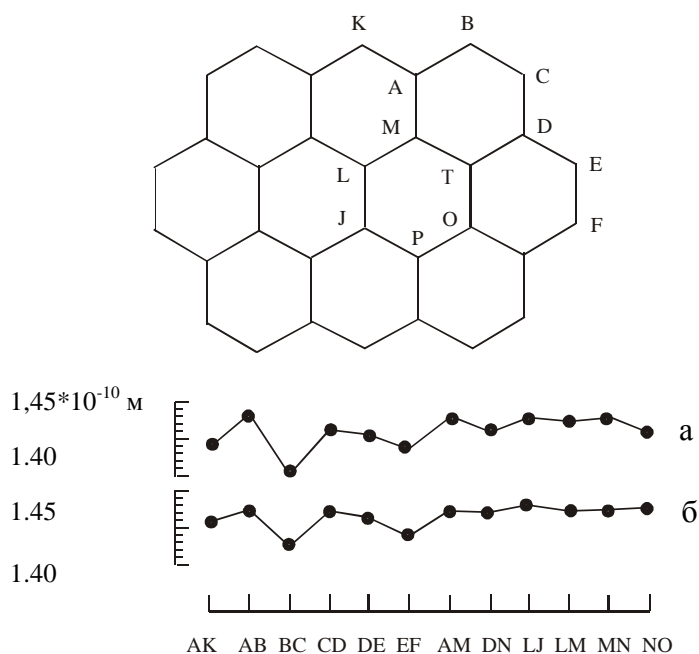
МО АОЧК назарияси ароматик бирикмаларнинг айрича хоссаларини уларнинг электрон тузилишига асосланиб тушинтириш билан бирга молекуляр орбиталларнинг характеристикалари билан молекуланинг хоссалари ўртасидаги мутаносибликни ўрнатади. Масалан, бензол молекуласининг ХМО усули билан ҳисобланган катталиклари ёзилган молекуляр диаграммасидан (3.1 - расм) тартиби 1,667 бўлган боғнинг узунлиги $1,4*10^{-10}$ м эканлиги кўриниб турибди, бу, тажрибада ўлчанган натижага жуда яқиндир ($1,399*10^{-10}$ м).

Боғнинг тартиби, бензол ва бошқа бирикмалар учун қилинганидай ҳисобланади ва корреляция эгрилиги орқали унинг узунлиги аниқланади. Қуйида келтирилган 3.9 – расмдан кўриниб турибдики овален молекуласи учун Коульсон томонидан ҳисобланган ва Робертсон томонидан тажрибада олинган натижалар бир-бирига жуда яқиндир. Аммо, боғ тартиби билан узунлиги орасидаги муносабат жуда тақрибийдир.

ХМО усули делокализация энергиясини ҳисоблаш учун ҳам ишлатилади. Бензол учун $E_D = -2\beta$. Бензол ва циклогексани гидрирлаш

реакцияларини солиштириш орқали делокализация энергиясини баҳолаш мумкин.

Агар, бензолда учта этилен боғ бўлганда эди уларнинг ҳар бирини гидрирлаганда 120 кЖ/моль энергия ажралиб чиқарди. Шунинг учун, биринчи реакцияни иссиқлик эффекти -209 кЖ/моль эмас балки, -360 кЖ/моль га тенг бўларди. Шундай қилиб, бензол уч этилен боғли гипотетик молекулага қараганда $360-209=151$ кЖ/моль га мустаҳкамдир, бошқача қилиб айтганда делокализациялаш энергияси $E_D = 151$ кЖ/моль га тенгдир. E_D ни бу қийматини -2β га тенглаштириб бензол учун $\beta=-75,5$ кЖ/моль ни оламиз. Демак, $E_D = -2\beta=151$ кЖ/моль ва $\beta=-75,5$ кЖ/моль га тенгдир.



3.9 – расм. Овален молекуласини ташкил этган атомлар орасидаги масофанинг тажрибада топилган (а) ва назарий ҳисобланган (б) қийматларини солиштириш.

Юқорида айтилганларни ҳаммасини ҳисобга олиб β нинг бу қийматини бензол ҳосилалари учун делокализация энергияларини ҳисоблашда ишлатиш мумкин. Хусусан, асосида бензол ҳалқаси ётувчи конденсирланган углеводородлар учун қаноатланарли натижалар олинган. (3.3. Жадвалга қаранг).

3.3. Жадвал. ХМО усули билан ҳисобланган ва тажрибада олинган E_D делокализация энергиялари.

| Молекула | E_D , ҳисобланган | | E_D , тажрибада олинган кЖ/моль |
|----------|---------------------|---------|-----------------------------------|
| | $-\beta$ бирлигида | кЖ/моль | |
| | | | |

| | | | |
|-----------|------|------|-----|
| Бензол | 2,00 | (151 | 151 |
| Нафталин | 3,68 |) | 255 |
| Антрацен | 5,31 | 257 | 349 |
| Фенантрен | 5,45 | 400 | 382 |
| | | 410 | |

ХМО усули билан орбиталларнинг энергиясини ҳисоблаб, улар ва ютилиш спектрлари орасидаги корреляцияни (алоқани, боғланишни, мутаносибликни) ўрнатиш мумкин. Лекин, бунинг учун β нинг термохимик маълумотлардан олинган қиймати яроқсиздир. Ҳақиқатан ҳам, бензол спектридаги энг паст частотали ютилиш полосаси электронни $\pi_2 = \pi_3$ сатҳдан $\pi_1^* = \pi_2^*$ сатҳга ўтиши ҳисобига ҳосил бўлади. Унга 2β га тенг энергия тўғри келади (3.7 - расмга қаранг). Спектрда бу энергияга частотаси $\nu = 37080 \text{ см}^{-1}$ бўлган α -полоса мос келади. Бундан, $\beta = 18940 \text{ см}^{-1} \cong 226 \text{ кЖ/моль}$ келиб чиқади. Бу қийматдан фойдаланиб бензоид бирикмаларнинг спектрини ҳисоблаш мумкин. Трифенилиннинг тегишли молекуляр сатҳлари учун ХМО усули билан ҳисобланган энергиялар фарқи $2,368\beta$ га, коровен учун $1,078\beta$ га тенг, буларга мос равишда $\nu = 26000 \text{ см}^{-1}$ ва $\nu = 20600 \text{ см}^{-1}$ частоталар тўғри келади. Тажриба эса мос равишда 29150 ва 23360 см^{-1} ларни беради. Бу, бензоид бирикмалари ютилиш полосаларининг бензолникига қараганда спектрнинг куйи частотали соҳасига силжиши тўғрисида назарияга асосланиб қилинган башорат тўласинча тасдиқланди. Ҳисобланган ва тажрибада топилган частоталарнинг мос келиш даражаси қаноатланарлидир.

ХМО усули билан қилинган ҳисоблашлар ўхшаш бирикмалар қатори учун ионлаштириш потенциали қайси йўналиш бўйича ўзгаришини олдиндан айтиш имконини беради. ХМО усулига кўра, банд молекуляр орбиталнинг энергияси (ЮБМО-юқори банд молекуляр орбиталь) электронни шу орбиталдан чиқариб юбориш учун зарур бўлган ионлаштириш потенциалига тенг бўлади. Бензол учун $E(\text{ЮБМО}) = \alpha + \beta$, нафталин учун $E(\text{ЮБМО}) = \alpha + 0,6\beta$, антрацен, нафтацен ва пентаценлар учун $E(\text{ЮБМО})$ бундан ҳам каттароқ қийматларга эга.

Уларнинг ионлаштириш потенциали ҳам худди шу йўналишда камаяди; $9,247$; $8,12$; $7,38$; $6,88$; $6,23$; эВ. Энг куйи бўш молекуляр орбиталнинг (ҚБМО-қуйи бўш молекуляр орбиталь) энергияси аксинча, шу қатор бўйича камаяди, бунинг натижасида эса электронга мойиллик абсолют қиймати бўйича ортади. Масалан, бензол учун $E(\text{ҚБМО}) = \alpha - \beta$, нафталин учун $E(\text{ҚБМО}) = \alpha - 0,6\beta$ ва электронга мойиллик мос равишда $0,54$ ва $0,65$ эВ га антрацен учун эса $1,19$ эВ га тенг. ХМО усули асосида молекуланинг термохимиявий ва спектрал хоссаларини ҳисоблашларнинг натижаси

Масалалар

1. Масала. $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ ва $f(x) = \sin x$ бўлсин. Бу ҳолда \hat{A}^2 оператори $\sin x$ функцияга таъсир қилиб уни қандай функцияга айлантиради.

Ечиш: \hat{A}^2 операторининг функцияга таъсири уни икки марта дифференциаллашдан иборат, чунки $\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A} = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} = \frac{d^2}{dx^2}$.

Демак, $\hat{A}^2 \sin x = \frac{d^2}{dx^2} \sin x$. $\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}$ операторларнинг

кўпайтмасидан иборат бўлганлиги учун қоидага кўра олдин функцияга биринчи оператор, кейин ҳосил бўлган янги функцияга иккинчи оператор таъсир этади. Шунинг учун

$$\hat{A}(\hat{A} \sin x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \sin x \right) = \frac{d}{dx} \cos x = -\sin x$$

Жавоб: \hat{A}^2 оператори $f = \sin x$ функцияни $-\sin x$ функцияга ўтказди.

2. Масала. Агар $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ ва $\hat{B} = x$ бўлса, $\hat{A}\hat{B}$ операторлар кўпайтмасининг $f(x) = e^x$ функцияга таъсирини топинг.

Ечиш: Бу ерда ҳам худди олдинги масаладагидек, олдин функцияга биринчи оператор, ҳосил бўлган янги функцияга эса иккинчи оператор таъсир этади.

$$\hat{A}(\hat{B}f(x)) = \frac{d}{dx}(x \cdot e^x) = e^x + xe^x = e^x(1+x)$$
 Масала кўпайтмани

дифференциаллаш қоидасига кўра ечилди.

3. Масала. Агар $\hat{A} = x$ ва $\hat{B} = \frac{d}{dx}$ бўлса, $\hat{A}\hat{B}$ операторлар кўпайтмасининг $f(x) = e^x$ функцияга таъсирини топинг.

Ечиш: $\hat{A}\hat{B}e^x = x\left(\frac{d}{dx}e^x\right) = x \cdot e^x$

4. Масала. Икки ўзгарувчи $f(x, y)$ функцияга $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, x ва y операторлари таъсир этади. Қуйидаги иккита саволга жавоб беринг.

А. $\frac{\partial}{\partial x}$ ва y операторлари ўзаро коммутацияланадими?

Ечиш: Дастлаб $\frac{\partial}{\partial x}$ ва y операторлар кўпайтмасининг функцияга таъсирини қараймиз. Бу кўпайтмада олдин функцияга y оператори таъсир қилади. Бу таъсир функцияни y га кўпайтиришдан иборат. Кейин янги $y \cdot f(x, y)$ функцияга $\frac{\partial}{\partial x}$ оператор таъсир этади. Бу таъсир кўпайтмани x бўйича дифференциаллашдан иборат. Кўпайтмани $\frac{\partial}{\partial x}$ бўйича дифференциаллаганда, y доимий сон сифатида қаралади ва оператор унга таъсир этмайди. Шунинг учун уни оператор белгисидан ташқарига чиқариш мумкин, оператор фақат функцияга таъсир қилади.

$$\hat{A}\hat{B}f(x, y) = \left(\frac{\partial}{\partial x} y\right)f(x, y) = \frac{\partial}{\partial x}(y \cdot f) = y \frac{\partial f}{\partial x}$$

Энди кўпайтмадаги операторларнинг ўрнини алмаштирамиз.

$$\hat{B}\hat{A}f(x, y) = \left(y \frac{\partial}{\partial x}\right)f(x, y) = y\left(\frac{\partial}{\partial x} f(x, y)\right) = y \frac{\partial f}{\partial x}$$

Коммутаторни топамиз

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = y \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial x} = 0$$

Жавоб: $\frac{\partial}{\partial x}$ ва y операторлар ўрин алмашувчи, яъни коммутацияланувчи операторлар.

Б. Агар $\frac{\partial}{\partial x}$ ва $\frac{\partial}{\partial y}$ операторларнинг аниқланиш соҳаси биринчи ва иккинчи тартибли узлуксиз хусусий ҳосилаларга эга бўлган узлуксиз функциялардан иборат бўлса, бу операторлар бир-бири билан коммутацияланадими?

Ечиш: Операторлар кўпайтмасининг функцияга таъсирини топамиз.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial y} f \right) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial x} f \right) = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

Коммутаторни топамиз

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = 0$$

Жавоб: $\frac{\partial}{\partial x}$ ва $\frac{\partial}{\partial y}$ операторлар ўрин алмашиш, яъни

коммутацияланиш хоссасига эга.

5. Масала. $\hat{A} = x^2$ оператори чизиқлими?

Ечиш: Бунинг учун $c_1 f_1 + c_2 f_2$ ифодада $\hat{A} = x^2$ оператор билан таъсир этиш керак $x^2(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 x^2 f_1 + c_2 x^2 f_2$ ва шу шартнинг бажарилишини кўрсатиш керак эди.

Жавоб: x^2 оператор чизиқли.

6. Масала. $\frac{d}{dx}$ операторнинг чизиқли эканлигини кўрсатинг.

Ечиш: $\frac{d}{dx}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \frac{d}{dx} f_1 + c_2 \frac{d}{dx} f_2$ бу ерда c_1 ва c_2 лар ихтиёрий доимий сонлар бўлганлиги учун уларни оператор белгисидан ташқарига чиқариш мумкин.

Жавоб: $\frac{d}{dx}$ операторнинг чизиқли эканлиги яъни унинг учун

$$\hat{L}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{L}f_1 + c_2 \hat{L}f_2 \text{ шарт бажарилиши кўрсатилди.}$$

7. Масала. $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ оператор чизиқлими?

Ечиш:

$$\begin{aligned} \hat{P}_x(c_1 f_1 + c_2 f_2) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} c_1 f_1 - i\hbar \frac{\partial}{\partial x} c_2 f_2 = -i\hbar c_1 \frac{\partial}{\partial x} f_1 - i\hbar c_2 \frac{\partial}{\partial x} f_2 = \\ &= \frac{\hbar}{i} c_1 \frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\hbar}{i} c_2 \frac{\partial f_2}{\partial x} \end{aligned}$$

Бу ерда касрнинг сурат ва махражи i га кўпайтирилди ва $i^2 = -1$ эканлиги ҳисобга олинди.

Жавоб: $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ оператор чизиқли.

8. Масала. Агар \hat{A} оператор чизиқли ва эрмит бўлса, $c\hat{A}$ оператор ҳам шундай бўладими? Бу ерда c – доимий ҳақиқий сон.

Ечиш: Масаланинг шартига кўра \hat{A} оператор чизиқли ва эрмит. Бу қуйидаги шарт бажарилади дегани.

$$\int f^*(\hat{A}\psi)dx = \int \psi(\hat{A}^* f^*)dx$$

Энди функцияга \hat{A} оператор ўрнига $c\hat{A}$ оператор билан таъсир этамиз.

$$\int f^*(c\hat{A}\psi)dx = \int \psi(c^* \hat{A}^* f^*)dx$$

c -доимий сон бўлганлиги учун уни интеграл белгисидан ташқарига чиқариш мумкин.

$$c \int f^*(\hat{A}\psi)dx = c^* \int \psi(\hat{A}^* f^*)dx = c \int \psi(\hat{A}^* f^*)dx$$

Тенгламанинг иккала томонини c га бўламиз ва юқоридаги шартнинг ажарилишини кўрамиз.

c -нинг ҳақиқий сон бўлиши $c=c^*$ эканлигини билдиради. Бундан $c\hat{A}$ операторнинг ҳам чизикли, ҳам эрмит эканлиги келиб чиқади.

Жавоб: $c\hat{A}$ оператор чизикли ва эрмит.

9. Масала. $\hat{L} = \frac{d^2}{dx^2}$ бўлсин. L -нинг қайси қийматида $f = \sin kx$ функция $\hat{L}f = Lf$ оператор тенгламанинг ечими бўла олади.

Ечиш:
$$\hat{L}f = \frac{d^2}{dx^2} \sin kx = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \sin kx \right) = \frac{d}{dx} (k \cos kx) = k \frac{d}{dx} \cos kx = -k^2 \sin kx$$

Демак
$$\frac{d^2}{dx^2} \sin kx = -k^2 \sin kx.$$

Жавоб: $L = -k^2$ бўлганда, $f = \sin kx$ функция $\hat{L}f = Lf$ оператор тенгламанинг ечими бўлади.

10. Масала. Агар $\hat{L} = \frac{d}{dx}$ бўлса, $f = \sin kx$ функция $\hat{L}f = Lf$ оператор тенгламанинг ечими бўладими?

Ечиш:
$$\frac{d}{dx} \sin kx = k \cos kx$$

Агар $f = \sin kx$ функция оператор тенгламанинг ечими бўлганда эди $\frac{d}{dx} \sin kx = L \sin kx$ бўлиши керак эди. Ечимдан кўришиб турибдики оператор таъсирдан кейин бошқа функция ҳосил бўлаяпти.

Жавоб: $f = \sin kx$ функция $\hat{L}f = Lf$ оператор тенгламанинг ечими бўлмайди.

11. Масала. $f_1(x)$ ва $f_2(x)$ лар бир хил ўзгарувчи x нинг ихтиёрий функциялари бўлсин ва $[x_1, x_2]$ оралиқнинг охирларида бу функцияларнинг нолга айланиши, яъни

$$f_1(x_1) = f_2(x_1) = f_1(x_2) = f_2(x_2) = 0 \text{ талаб қилинсин.}$$

Шундай шартда $\frac{d}{dx}$ оператори ўзига қўшма бўлаоладими?

Ечиш: Эрмитлик хоссани $\int f_1^*(\hat{L}f_2)dx = \int f_2(\hat{L}^*f_1^*)dx$ ёзиб ва масаланинг шартини ҳисобга олиб қуйидаги интегралларни тузамиз.

$$I_1 = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx \quad I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \frac{d}{dx} f_1^* dx$$

Иккала интегрални такқослаш учун уларнинг бирини, масалан иккинчи интегрални (I_2 ни) бўлаклаб интеграллаш $\int u dv = uv - \int v du$ формуласини қўллаб ечамиз. Бунинг учун $f_2 = u$, $\frac{d}{dx} f_1^* dx = dv$ деб оламиз ва бу ҳолда

$du = \frac{d}{dx} f_2 dx$; $v = \int \frac{d}{dx} f_1^* dx = f_1^*$ бўлади ва буларни I_2 га ўрнига қўйсак

$$I_2 = f_1^* f_2 \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx ; \text{ ни оламиз.}$$

Шартга кўра f_1^* ва f_2 функциялар квадратик интегралланувчи функциялардир ёки бошқача қилиб айтганда, улар интеграллаш чегарасига етган сари тез камаяди, интеграллаш чегарасида эса нолга айланади. Шунинг учун ҳам I_2 интегралнинг биринчи қисми нолга тенг.

Демак $I_2 = -\int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx$, иккинчи қисми эса I_2 дан ишораси билан фарқ қилади, бундан $I_1 \neq I_2$ келиб чиқади ва бу $\frac{d}{dx}$ оператори ўзига қўшма эмаслигини кўрсатади.

12. Масала. Юқоридаги 11 масаланинг шартида $\hat{L} = i \frac{d}{dx}$ операторнинг эрмит эканлигини кўрсатинг.

Энди $\hat{L} = i \frac{d}{dx}$ бўлсин, у ҳолда $I_1 = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* i \frac{d}{dx} f_2 dx$ ва

$$I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \left(i \frac{df_1^*}{dx} \right)^* dx = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \left(i^* \frac{df_1^*}{dx} \right) dx$$

$$i^* = -i \text{ бўлганлиги учун } I_2 = -\int_{x_1}^{x_2} f_2 i \frac{df_1^*}{dx} dx$$

Юқорида қандай амаллар бажарилган бўлса, уларни бажариб натижада $I_1 = I_2$ ни оламиз. Бу эса (1.2) формуладаги шартни қаноатлантиради. Шундай қилиб, оператор $\hat{L} = i \frac{d}{dx}$ чизиқли ва эрмитдир.

15. Масала. $\frac{d^2 f}{dx^2} = -k^2 f$ тенгламани $f = \cos kx$ функция, шунингдек $f_1 = c_1 \sin kx + c_2 \cos kx$ кўринишдаги чизиқли комбинация қаноатлантиришини исбот қилинг. Бу ерда c_1 ва c_2 лар ихтиёрий доимий сонлар.

Ечиш: $\frac{d^2}{dx^2}$ оператор билан $f = \cos kx$ ва f_1 функцияларга таъсир қиламиз.

$$\frac{d^2}{dx^2} f = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \cos kx \right) = \frac{d}{dx} (-k \sin kx) = -k^2 \cos kx = -k^2 f$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} f_1 &= \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} (c_1 \sin kx + c_2 \cos kx) \right] = \frac{d}{dx} (c_1 k \cos kx - c_2 k \sin kx) = \\ &= -c_1 k^2 \sin kx - c_2 k^2 \cos kx = -k^2 (c_1 \sin kx + c_2 \cos kx) = -k^2 f_1 \end{aligned}$$

Иккала ечимнинг боши ва охирини таққосласак бу функциялар тенгламани қаноатлантиришини кўрамиз.

16. Масала. Қуйидаги $\hat{A} = x \frac{d}{dx}$ ва $\hat{B} = \frac{1}{x} \frac{d}{dx}$ операторларни иккинчи даражага кўтаринг.

Ечиш:

$$\begin{aligned} \hat{A}^2(\psi) &= \left(x \frac{d}{dx} \right)^2 \psi(x) = x \frac{d}{dx} \left[x \frac{d}{dx} \psi(x) \right] = x \frac{d}{dx} \left[x \frac{d\psi(x)}{dx} \right] = x \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} x + \frac{d\psi}{dx} \right) = \\ &= x \frac{d\psi}{dx} + x^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \left[x \frac{d}{dx} + x^2 \frac{d^2}{dx^2} \right] \psi = \hat{A}^2 \psi \end{aligned}$$

$$\text{Демак } \hat{A}^2 = x \frac{d}{dx} + x^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\begin{aligned} \hat{B}^2 \psi &= \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^2 \psi = \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \psi \right) = \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{1}{x} \left[\left(-\frac{1}{x^2} \frac{d\psi}{dx} \right) + \frac{1}{x} \frac{d^2 \psi}{dx^2} \right] = \\ &= \frac{1}{x^2} \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{1}{x} \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{1}{x^2} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right) \psi \end{aligned}$$

$$\text{Демак } \hat{B}^2 = \frac{1}{x^2} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)$$

17. Масала. $\varphi(x)$ функцияни $\varphi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$ кўринишдаги қаторга ёйсақ, у қуйидаги кўринишга эга бўлади: $\varphi(x) = \psi_2(x) + 3\psi_4(x)$. Бу ҳолда $\varphi(x)$ функцияни L -тасаввурда қандай ёзиш мумкин.

Ечиш: $\psi_n(x)$ функциялари маълум деб ҳисобланганлиги боис, $\varphi(x)$ функцияни ёзиш учун ҳамма $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ коэффициентларни кўрсатиш етарлидир. Бу коэффициентларнинг тўлиқ тўплами L -тасаввурдаги $\varphi(x)$ функция бўлади.

Ушбу масалада $\varphi(x)$ функция қаторга ёйилган ва $\psi_n(x)$ функциянинг коэффициентлари қуйидагича:
 $c_1 = 0; c_2 = 1; c_3 = 0; c_4 = 3; c_5 = \dots = c_n = 0$

18. Масала. $\psi = e^{im\varphi}$ функция

$$\nabla_{\theta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad \text{операторнинг хусусий функцияси}$$

бўла оладими. Агар бўлса унинг хусусий қиймати нимага тенг.

Ечиш: $\psi = e^{im\varphi}$ функцияга $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ оператор билан таъсир этамиз.

Бу ерда $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ оператор θ ва φ координаталарга таъсир қилишини, лекин $e^{im\varphi}$ функция θ координатага боғлиқ эмас ва бу ўзгарувчи бўйича дифференциаллаш нолга тенг бўлишини ҳисобга олиш керак.

$$\begin{aligned} \nabla_{\theta, \varphi}^2 \psi &= \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 e^{im\varphi}}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} \right) = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} im e^{im\varphi} = \\ &= \frac{1}{\sin^2 \theta} (im)^2 e^{im\varphi} = -\frac{m^2}{\sin^2 \theta} e^{im\varphi} \end{aligned}$$

Операторнинг хусусий функцияси бўла олади. Бу ҳолда операторнинг хусусий қиймати $-\frac{m^2}{\sin^2 \theta}$ тенг бўлади

19. Масала. $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ оператор билан $\cos \theta$ функцияга таъсир қилинг. Бу функция $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ операторнинг хусусий функцияси эканлигини кўрсатинг ва операторнинг хусусий қийматини топинг.

Ечиш: Бу ерда функция фақат θ га боғлиқ. Шунинг учун φ бўйича унинг ҳосиласини қарамаса ҳам бўлишини ҳисобга олиш керак.

$$\begin{aligned}\nabla_{\theta,\varphi}^2 \cos \theta &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} [\sin \theta (-\sin \theta)] = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (-\sin^2 \theta) = \\ &= \frac{1}{\sin \theta} (-2 \sin \theta \cos \theta) = -2 \cos \theta\end{aligned}$$

Демак $\nabla_{\theta,\varphi}^2 \cos \theta = -2 \cos \theta$.

$\cos \theta$ функция $\nabla_{\theta,\varphi}^2$ операторнинг $L = -2$ хусусий қийматига тегишли хусусий функцияси экан.

20. Масала. $\sin \theta$ функция $\nabla_{\theta,\varphi}^2$ операторнинг хусусий функциясими?

Ечиш:

$$\begin{aligned}\nabla_{\theta,\varphi}^2 \sin \theta &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \sin \theta}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cos \theta) = \frac{1}{\sin \theta} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = \\ &= \frac{1}{\sin \theta} (1 - \sin^2 \theta - \sin^2 \theta) = \frac{1}{\sin \theta} (1 - 2 \sin^2 \theta) \neq \text{const} \cdot \sin \theta\end{aligned}$$

Демак $\nabla_{\theta,\varphi}^2 \sin \theta \neq \text{const} \cdot \sin \theta$

Шунинг учун $\sin \theta$ функция $\nabla_{\theta,\varphi}^2$ операторнинг хусусий функцияси бўлмайди.

21. Масала. $\sin \theta \cdot e^{i\varphi}$ функция $\nabla_{\theta,\varphi}^2$ операторнинг хусусий функцияси эканлигини кўрсатинг.

Ечиш:

$$\begin{aligned}\nabla_{\theta,\varphi}^2 \sin \theta \cdot e^{i\varphi} &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (\sin \theta \cdot e^{i\varphi})}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 (\sin \theta \cdot e^{i\varphi})}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cos \theta \cdot e^{i\varphi}) + \\ &+ \frac{1}{\sin^2 \theta} \sin \theta (-e^{i\varphi}) = \frac{e^{i\varphi}}{\sin \theta} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) - \frac{e^{i\varphi}}{\sin \theta} = \frac{e^{i\varphi}}{\sin \theta} [(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) - 1] = \\ &= \frac{e^{i\varphi}}{\sin \theta} [\cos^2 \theta - \sin^2 \theta - \sin^2 \theta - \cos^2 \theta] = \frac{e^{i\varphi}}{\sin \theta} (-2 \sin^2 \theta) = -2 \sin \theta \cdot e^{i\varphi}\end{aligned}$$

Демак $\nabla_{\theta,\varphi}^2 \sin \theta \cdot e^{i\varphi} = -2 \sin \theta \cdot e^{i\varphi}$ ва $L = 2$ бўлганда $\sin \theta \cdot e^{i\varphi}$ функция операторнинг шу хусусий қийматига тегишли хусусий функцияси бўлади.

Квант механикаси квант кимёсидан синов саволлари:

1. Фотоэффект ҳодисасининг тажрибада топилган қонуниятлари (чегаравий частота, ёруғлик оқими энергиясининг зичлиги, катод, ёритиш вақти, максимал кинетик энергия, фотоэлектрон, ёруғликнинг частотаси)
2. Ёруғликни электромагнит тўлқин сифатида қараганда нима учун бу қонуниятларни тушунтириб бўлмайди (электромагнит тўлқиннинг электр майдони (вектори), катод материали, электрон, тезланиш, «тебраниш», тебранишларнинг амплитудаси, ёруғлик оқими энергиясининг зичлиги, тўғри пропорционал, фотоэлектронларнинг тезлиги, кечикиш вақти).
3. Фотоэффект ҳодисасини тушунтиришда Эйнштейн ёруғлик тўлқинларига қандай ёндошди. Эйнштейн формуласи (энергия,

дискрет, квант, фотон, фотоннинг энергияси, эркин электронлар, чиқиш иши, Планк формуласи, электроннинг максимал кинетик энергияси).

4. Бор постулатлари (атом, стационар ҳолат, энергия, дискрет, ўтиш, нурнинг чиқиши, ютилиши).

5. Франк-Герц тажрибасининг моҳияти нимадан иборат (катод, анод, сетка, симоб буғи, электрон, эластик ва ноэластик тўқнашиш, анод токи, асосий ва қўзғалган ҳолат, валент электрон, графикдаги қонуният, стационар ҳолат).

6. Де Бройлнинг гипотезаси ва унинг тажрибада тасдиқланиши (заррача, тўлқин, тўлқин узунлик, импульс, Планк доимийси, қиёслаш, де Бройл формуласи, эркин электрон, монохроматик тўлқин, металл плёнка, дифракция, дифракцион манзара).

7. Оператор деб нимага айтилади. Операторга мисоллар келтиринг (оператор, қонун, қоида, функция, лотин ҳарфи, чап томон, ишора, кўрсатма, импульс, координата, импульс моменти).

8. Операторлар айирмаси, йиғиндиси ва кўпайтмасининг функцияга таъсири (оператор, функция, алоҳида таъсир, навбат билан таъсир).

9. Коммутативлик хоссасига эга бўлган ва эга бўлмаган операторлар (операторлар кўпайтмаси, функция, таъсирнинг натижаси, ўрин алмашиш, коммутатор).

10. Чизиқли операторлар деб қандай операторларга айтилади, мисоллар келтиринг (оператор, чизиқли, функция, доимий коэффициент, Гамильтон оператори, импульснинг оператори).

11. Эрмит операторлар, мисоллар келтиринг (ўзига қўшма, комплекс функция, комплекс қўшма функция, мавҳум бирлик, юлдузча ишора, интеграл).

12. Оператор тенглама. Операторнинг характеристик қийматлари ва характеристик функциялари (оператор, доимий кўпайтувчи, тенглама, характеристик қиймат, характеристик функция, дискрет, спектр, қийматлар тўплами).

13. Эрмит операторнинг характеристик қийматлари қандай бўлади (1-теорема исботи билан) (ўзига қўшма, комплекс қўшма функция, ҳақиқий сон, интеграл, хусусий қиймат, оператор тенглама).

14. Характеристик функцияларнинг ортогоналлик хоссаси (2-теорема исботи билан) (эрмит оператор, характеристик қиймат,

характеристик функция, кўшма комплекс тенглама, интеграл, ортогонал).

15. Кронекер симболи. Нормаланган функция (чизикли оператор, доимий кўпайтувчи, оператор тенглама, спектр, дискрет, интеграл, нормалаштириш коэффициенти, нормаланган функция, характеристик функция).

16. Вырожденный ҳолатларнинг характеристик функциялари ва характеристик қийматлари (3-теорема исботи билан) (характеристик қиймат, характеристик функция, чизикли комбинация, оператор тенглама, вырождения).

17. Бир хил характеристик функцияларга эга бўлган иккита оператор орасидаги муносабат (4-теорема исботи билан) (характеристик функция, коммутацияланувчи, функцияларнинг тўлиқ системаси, оператор тенглама, чизикли оператор).

18. Ўзаро ўрин алмашувчи икки операторнинг характеристик функциялари (5-теорема исботи билан). (коммутативлик хоссаси, характеристик функциялар, характеристик қиймат, чизикли оператор, оператор тенглама).

19. Қайси шароитларда (вақтда) ихтиёрий функцияни қатор кўринишида ифодалаш мумкин (6-теорема исботи билан) (оператор тенглама, хусусий функциялар системаси, тўлиқ, мукамал, дискрет спектр, чегаравий шартлар, қатор, доимий коэффициентлар).

20. Координата ва импульсни ташкил этувчиларининг операторлари (бирламчи операторлар, координата, импульснинг прокциялари, физикавий катталиқ, мавҳум бирлик).

21. Кинетик энергия ва импульснинг операторлари (кинетик энергия, классик физика, формула, оператор, заррачанинг массаси, координат системаси, набла оператори, Лаплас оператори).

22. Импульс моментининг оператори \hat{M} (классик механика, вектор кўпайтма, импульс, радиус-вектор, координата ўқи, проекция, оператор).

23. Заррачанинг Гамильтон оператори (классик механика, тезлик, нуқта, координата, энергия, потенциал функция, Гамильтон функцияси, заррачанинг тўлиқ энергияси).

24. Заррачалар системасининг Гамильтон оператори (классик механика, Гамильтон функцияси, кинетик, потенциал энергия, ташқи майдон, ўзаро таъсир, спин-спин).
25. Квант механикасининг 1-постулати. Вақтга боғлиқ бўлган Шредингер тенгламаси (Гамильтон оператори, дифференциал тенглама, мавҳум бирлик, ҳолат функцияси, Планк доимийси).
26. Квант механикасининг 2-постулати (динамик ўзгарувчи, эрмит оператор, ўртача қиймат, нормаланган функция, элементар ҳажм, Дирак белгилаши).
27. Квант механикасининг 3-постулати (оператор тенглама, хусусий қиймат, хусусий функция, тажриба).
28. Квант механикасининг 4-постулати (тўлқин функцияси, координата, антисимметрик, спин, координаталарни алмаштириш антисимметрик).
29. Тўлқин функцияси нимани ифодалайди ва қайси аргументларга боғлиқ (заррача, система, ҳолат, координата, спин, вақт)
30. Тўлқин функциясининг хоссалари (комплекс функция, эҳтимолият зичлиги, спин, нормаланган функция, бир қийматли, узлуксиз, ҳосила, чекли).
31. Суперпозициялаш қоидасининг моҳияти (тўлқин функциялари, доимий сонлар, хусусий қийматлар, янги ҳолат, математик амал, чизикли тенглама).
32. Водород ва унга ўхшаш атомлар учун Шредингер тенгламаси (Гамильтон оператори, тўлқин функцияси, потенциал ва кинетик энергияларнинг операторлари, келтирилган масса, Планк доимийси, тўлиқ энергия).
33. Шредингер тенгламасини ечиш натижасида олинган энергиянинг ифодаси (элементнинг тартиб номери, электрон заряди, бош квант сон, биринчи бор радиуси).
34. Атом орбиталь деб нимага айтилади ва у нимани ифодалайди (бир электронли атом функцияси, атом орбиталь, Шредингер тенгламаси, ортогонал, нормаланган, хусусий функция).
35. Бир электронли тўлқин функция ва унинг таркибий қисмлари. Атом орбиталларининг символлари (радиал ва бурчак функциялар, квант сонлари, ташқи майдон, орбиталнинг симболи).

36. Бир электронли тўлқин функциясининг радиал ва бурчак ташкил этувчилари қайси физикавий катталикларни ифодалайди (радиал ва бурчак функциялар, электрон, ядро, масофа, эҳтимолият, радиус-вектор, йўналиш, θ ва φ бурчаклар).

37. Квант сонлари ва улар олиши мумкин бўлган қийматлар қайси шартлардан келиб чиқади (Шредингер тенгламаси, тўлқин функцияси, тўлқин функциянинг таркибий қисмлари, тўлқин функцияга қўйиладиган талаблар).

38. Атомнинг қайси катталиклари бош квант сонга боғлиқ (энергия, АО нинг ўлчами, орбитал квант сон, вырожденный ҳолатлар).

8. Орбитал квант сони қандай қийматлар олади ва атомнинг қайси катталикларини ифодалайди (бош квант сон, АО нинг шакли, импульс моменти, магнит квант сон, ҳолатлар сони).

39. Вырожденный ҳолатлар деб қандай ҳолатларга айтилади, мисоллар келтиринг (қўзғалган ҳолатлар, энергия, тўлқин функция, энергетик сатҳлар, бош квант сон, азимутал квант сон, марказий симметрия, электр ва магнит майдонлари).

40. Ихтиёрий йўналишда ядродан r узоқликдаги чексиз юпқа шар қатламида электронни топиш эҳтимолиятини зичлиги ва уни $1s$ - ҳолат учун графиги (электрон, эҳтимолият, dr элемент, сферик қатлам, радиал эҳтимолият зичлиги, ҳажм).

41. Системанинг тўлиқ, ўртача кинетик ва потенциал энергиялари ўртасидаги муносабат. Вириал теоремаси. (энергия; тўлиқ, ўртача потенциал, кинетик, водород атоми, молекулалар, тескари пропорционал).

42. D_{\max} га тўғри келадиган r_{\max} масофа қандай топилади (ҳосила, масофа, нолга тенглаштириш, функциянинг максимум ёки минимуми)

43. Водородга ўхшаш атомнинг асосий ҳолатдаги энергияси ва бу ҳолатни ифодаловчи тўлқин функцияси (элементнинг тартиб рақами, бурчак ва радиал функциялар, бор радиуси, ядродан электронгача бўлган масофа).

45. Асосий ҳолатни ифодаловчи тўлқин функциясининг бурчак ташкил этувчиси ва унинг квадратини графиклари ҳамда уларнинг шархи (электрон булут, чегаравий сирт, ядро, радиус, сфера, шарсимон, мусбат).

46. Атом турғунлигининг шарты (потенциал энергия, кинетик энергия, муносабат).
47. Вириал теоремасы қандай системалар учун бажарилади (потенциал энергия, масофа, тескари пропорционаллик, атом, молекула).
48. $1s$ ҳолатдаги водород атомининг ўртача потенциал энергияси қандай ҳисобланади ($\overline{\frac{1}{r}}$ нинг ўртача қиймати, асосий ҳолат, тўлқин функцияси, II постулат, \hat{r}).
49. Молекуладаги электрон, тебранма ва айланма ҳаракатлар, уларнинг энергиялари, тўлқин функциялари (молекуланинг тўлқин функцияси, электрон тўлқин функцияси, энергияларнинг нисбати, кўпайтма).
50. Борн-Оппенгеймер яқинлашуви нимага асосланган. Бу яқинлашишни ҳисобга олиб молекула учун Гамильтон операторини ёзинг (Гамильтон оператори, электронлараро, ядролараро ўзаро таъсир, электронлар, ядролар, кинетик энергия, масса электрон, тебраниш, айланиш ҳаракатлари, адиабатик яқинланиш).
51. Молекула учун Шредингер тенгламаси. H_2^+ ва H_2 молекулаларнинг стационар ҳолатлари учун Гамильтон операторини ва Шредингер тенгламасини тузинг (тўлқин функция, тўлиқ энергия, электрон, ядро, радиус-вектор, кинетик ва потенциал энергиялар, Лаплас оператори).
52. Молекуляр орбиталлар усулининг асосий ғоялари (тўлқин функция, молекуляр орбиталь, эҳтимолият зичлиги, МО нинг энергияси, электрон конфигурация, Паули қоидаси, асосий ҳолат, ноль яқинлашиш, тўлиқ энергия, спин-орбиталь).
53. Молекуляр орбитал деб нимага айтилади ва унинг атом орбиталидан фарқи (бир электронли тўлқин функцияси, квант сонлари, бир марказли, кўп марказли, эҳтимолият зичлиги, молекуляр спин-орбиталь).
54. Молекуланинг электрон конфигурацияси қандай тузилади (энг кичик энергия, бўш орбиталь, Паули қоидаси, МО лар сони, Хунд қоидаси).
55. Молекуланинг асосий ҳолатини ифодаловчи координат тўлқин функцияси ноль яқинлашишда қандай ёзилади (бир электронли, банд МО лар, кўпайтма).

56. Молекуланинг тўлиқ энергияси нимага тенг (банд МО лар, электронларнинг ўртачаланган итаришиш энергияси, йиғинди, ядроларнинг итаришиш энергияси).
57. МО ЛКАО усули билан молекуляр орбиталлар тузганда қайси қоидаларга риоя қилмоқ керак (атом орбиталь, комбинация, энергия, молекуляр орбиталь, қопланиш, молекуланинг ўқи, симметрия).
58. s ва s ва p_y , p_z ва p_x АО ларни чизиқли комбинациясидан МО тузса бўладими. Мумкин бўлса ҳам бўлмаса ҳам сабабларини тушунтириш (молекуляр ўқ, АО, симметрия, ишора, айлантириш, комбинация).
59. Вариациялаш қоидасининг моҳияти (тақрибий ечиш, минимал энергия, синов функцияси, қатор, ўртача қиймат, вариацияланувчи катталиклар).
60. H_2^+ молекуласини асосий ҳолатини ифодаловчи МО учун тўлқин функциясини МО ЛКАО усули ёрдамида ёзинг (тўлқин функция, АО, водород атоми, базис функция, коэффициент, чизиқли комбинация).
61. МО ни доимий коэффициентлари ва энергияси қайси қоидадан фойдаланиб ва қандай топилади (Шредингер тенгламаси, вариациялаш қоидаси, тўлиқ энергия, минимал қиймат, доимий коэффициентлар, ҳосила).
62. H_2^+ молекуласи учун асрий тенгламалар ва асрий аниқловчини кўринишини ёзинг (доимий коэффициентлар, энергия, матрица элементлари, қопланиш ва кулон интеграллари, диагонал матрица).
63. H_2^+ молекуласи боғловчи ва бўшаштирувчи МО ларининг энергиялари қандай топилади (квадрат тенглама, кулон, қопланиш ва резонанс интеграллари, диагонал, симметрик, илдиз, хусусий қиймат, дискрет).
64. Кулон, қопланиш ва алмашиш (резонанс) интегралларининг физикавий маъноси (ўзаро таъсир, энергия, асосий ҳолат, водород атоми, электрон, ядро, масофа, мусбат, манфий, кимёвий боғ, қопланиш даражаси).
65. Асосий ҳолатдаги H_2^+ молекуласининг боғловчи ва бўшаштирувчи МО ларини тўлқин функциялари ҳамда уларнинг

энергияларини ифодаларини ёзинг (тўлқин функция, симметрик, антисимметрик, дискрет, энергия).

66. H_2^+ молекуласини боғловчи МО лини, унинг модули квадратини ва электрон булути тақсимланишининг (“топографик карта”) графикларини чизинг ҳамда уларни тушунтиринг (симметрик, атом орбиталь, водород атоми, эҳтимолият зичлиги, электрон булут, ядро молекуланинг ўқи).

67. H_2^+ молекуласини бўшаштирувчи МО лини, унинг модули квадратини ва электрон булути тақсимланишининг (“топографик карта”) графикларини чизинг ҳамда уларни тушунтиринг (антисимметрик, атом орбиталь, водород атоми, эҳтимолият зичлиги, электрон булут, ядро молекуланинг ўқи).

68. Кимёвий боғ ҳосил бўлишининг сабаблари. Вириал теоремаси (тўлиқ энергия, ўртача потенциал ва кинетик энергиялар, электрон, майдон, тезлик).

69. Кимёвий боғлар қайси хоссасига қараб типларга ажратилади (σ ва π -боғлар, молекуланинг ўқи, магнит квант сон, лямбда, симметрия элементи ва операцияси).

70. H_2^+ ва водород молекулаларининг ψ_A тўлқин функцияси қачон (ёки қаерда) нолга тенг бўлади, сабабини тушунтиринг.

71. H_2^+ молекуласини боғловчи МО лини, унинг модули квадратини ва электрон булути тақсимланишининг (“топографик карта”) графикларини чизинг ҳамда уларни тушунтиринг (симметрик, атом орбиталь, водород атоми, эҳтимолият зичлиги, электрон булут, ядро молекуланинг ўқи).

72. H_2^+ молекуласини бўшаштирувчи МО лини, унинг модули квадратини ва электрон булути тақсимланишининг (“топографик карта”) графикларини чизинг ҳамда уларни тушунтиринг. (антисимметрик, атом орбиталь, водород атоми, эҳтимолият зичлиги, электрон булут, ядро молекуланинг ўқи).

73. Кимёвий боғ ҳосил бўлишининг сабаблари. Вириал теоремаси (тўлиқ энергия, ўртача потенциал ва кинетик энергиялар, электрон, майдон, тезлик).

74. Кимёвий боғлар қайси хоссасига қараб типларга ажратилади (σ ва π -боғлар, молекуланинг ўқи, магнит квант сон, лямбда, симметрия элементи ва операцияси).

75. H_2^+ ва водород молекулаларининг ψ_A тўлқин функцияси қачон (ёки қаерда) нолга тенг бўлади, сабабини тушунтиринг.
76. Иккинчи даврнинг Li, Be, Ne ва F атомларидан тузилган бирхил ядроли икки атомли молекулаларининг МО ларини қуринг ва уларни шархланг.
77. Иккинчи даврнинг C ва N атомларидан тузилган бирхил ядроли икки атомли молекулаларининг МО ларини қуринг ва уларни шархланг.
78. Иккинчи даврнинг B ва O атомларидан тузилган бирхил ядроли икки атомли молекулаларининг МО ларини қуринг ва уларни шархланг.
79. Литий, бор, кислород ва азот молекулаларининг электрон конфигурацияларини ёзинг. Булардаги ўхшашлик ва фарқ нималардан иборат.
80. Якка, кўш ва уч боғга эга бўлган молекулаларнинг диссоциациялаш энергиялари ва ядролар орасидаги масофалари қандай ўзгаради.
81. Ҳосил бўлган боғнинг тартиби молекуляр орбиталлар усулида қандай топилади.
82. Хюккел яқинлашиши деб қандай ёндошишга айтилади (кўш боғли бирикмалар, МО АОЧК усули, σ ва π -боғлар, Хюккел яқинлашуви, электрон тузилиш).
83. π -МО лар қайси қоидага кўра қурилади (тўлқин функция, σ π -МО, вариациялаш қоидаси, АОЧК, p_z -атом орбиталлари, углерод атоми).
84. Асрий аниқловчининг диогонал элементларини α га тенг деб қарашни қандай асослаш мумкин (аниқловчининг тартиби, π -МО, МО нинг энергияси, эркин атом, ионлаш потенциали, нейтрал, кулон интеграллари).
85. Резонанс интегралларига қандай соддалаштиришлар киритилади ва улар қандай системалар учун етарли асосга эга (кўшни атомлар, кутбсиз боғ, бирикма, углерод, эквивалент, бензол).
86. Хюккелнинг молекуляр орбиталлар усулида қопланиш интеграллари (ноль, нормаланган, атом орбиталь, интеграл, бир).
87. Асосий ҳолатдаги молекуланинг тўлиқ электрон энергияси нимага тенг ва у қандай асосланади (молекула, электрон, молекуляр

орбиталь, тўлиқ ва орбиталь энергиялар, орбиталь яқинлашиш, диссоциялаш энергияси).

88. Нима учун ХМО усулига ярим эмпирик усул дейилади (кулон ва резонанс интеграллари, параметр, энергия, ўлчов бирлиги, боғнинг энергияси).

89. Атомдаги электрон зичлик, уни ифодаси ва физикавий маъноси (молекуляр орбиталь, чизиқли комбинация, атом орбиталь, электрон заряди, доимий коэффициентлар, электрон зичлик).

90. Этан, этилен ва ацетилен молекулаларида C—C боғларни ташкил этган углерод атомларидаги электрон зичликларни ҳисобланг (молекуляр орбиталь, углерод атоми, атом орбиталь, гибрид, p_z -атом орбиталлари, доимий коэффициентлар, электрон зичлик).

91. Электронеитрал ва электронеитрал бўлмаган атомлардаги электрон булутнинг зичлиги, уларнинг кимёвий талқини (шартли характер, ядролар атрофи, ядролар оралиғи, электрон, H_2 молекуласи, симметрик тақсимот).

92. Этан, этилен ва ацетилендаги C—C боғларни ташкил этган атомлардаги зарядларни ҳисобланг ва натижаларни шархланг (кимёвий боғ, атом, электронеитрал, электрон зичлик, заряд бирлиги, π -электрон заряд, углерод атоми).

93. Иккита атом орасидаги кимёвий боғнинг тартиби деб нимага айтилади. Этилендаги σ - ва π - боғларни тартибини топинг (доимий коэффициентлар, электронлар сони, ҳадларнинг йиғиндиси, олефинлар, углерод бирикмалари).

94. Этилен ва ацетилендаги C—C орасидаги σ - ва π - боғларни тўлиқ тартибини топинг (доимий коэффициентлар, кимёвий боғ, σ - ва π - боғлар, икки, уч, молекула, молекуляр орбиталь, электронлар сони).

95. Кимёвий боғнинг тартиби, мустаҳкамлиги ва узунлиги орасида қандай муносабат бор (атом орбиталлари, қопланиш даражаси, доимий коэффициентлар, кўпайтма, боғнинг узунлиги, қиёслаш, мувофиқлик).

96. Эркин валентлик индекси деб нимага айтилади ва унинг физикавий моҳиятини тушунтиринг (тўйинмаган боғ, органик

биризма, реакцион қобилият, σ – ва π – боғлар, триметиленметан, кўш боғ, нейтрал атомлар, молекуланинг фаоллиги, эркин радикал).

97. Этилендаги углерод атоми учун эркин валентлик индексини ҳисобланг (σ – ва π – боғлар, σ – ва π – боғларни тартиби, боғнинг тўлиқ тартиби, кўш боғ, нейтрал атомлар, кўшиб олиш реакциялари).

98. Молекуляр диаграмма нима, унга мисол келтиринг ва шархланг (электрон зичлик, атомлардаги зарядлар, боғларнинг тартиби, эркин валентлик индекси, структура формуласи).

99. Нима учун π – орбиталлар молекуланинг реакцион қобилияти ва спектри учун масъул деб ҳисобланади (σ – ва π – орбиталлар, энергия, тоқ полиен, ёндошиш ўзаро таъсир).

100. функциянинг L – тасавwurда ифодаланиши деб нимага айтилади (дискрет, хусусий қиймат, характеристик функция, чизикли, эрмит оператор, доимий коэффициентлар, тўплам, базис функциялар).

101. Бирор функциядан бошқа функцияга ўтишни L -тасавwurдаги кўринишини келтириб чиқаринг (оператор, функция, 6-теорема, қатор, комплекс кўшма функция, интеграл, белгилаш, M_{kn} коэффициентлар).

102. Матрица деб нимага айтилади (оператор, M_{kn} қийматлар тўплами, жадвал, қатор, устун, матрицанинг элементи, квадратик матрица).

103. Диогонал матрица. Бирлик матрица (диогонал элементлар, нол, қиймат, матрица, δ_{mn} , бирлик матрица).

104. Операторлар йиғиндисини матрица элементлари орқали ифодаланиши (оператор, йиғинди, матрица, матрицанинг элементлари, C_{kn} , A_{kl} , B_{kn} коэффициентлар).

105. Операторлар кўпайтмасини матрица кўринишида ифодалаш (оператор, кўпайтма, матрица элементлари, C_{kn} , A_{kl} , B_{kn} коэффициентлар, қаторга ёйиш, 6-теорема).

106. Оператор тенгламани матрица кўринишида ифодаланиши (оператор тенглама, қаторга ёйиш, матрица, комплекс кўшма

- функция, интеграллаш, c_n коэффициентлар, матрица элементлари, ахтарилаётган ва берилган функциялар, M -ифодалаш).
107. Потенциал "ящик" ни ox ўқи бўйича илгариланма ҳаракат қилаётган электрон учун Шредингер тенгламасини ёзинг (ящик ичида $U = 0$).
108. Потенциал "ящик" ичида электронни n - бош квант сони билан ифодаланувчи ҳолатидаги энергияси ва тўлқин функциясининг ифодалари.
109. Потенциал "ящик"нинг n квант сони қайси шартлардан келиб чиқади ва у нимани ифодалайди (чегаравий шартлар, синус функция, тўлқин функция, эҳтимолият, девор).
110. Заррачанинг биринчи тўртта ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияларини $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ ва уларнинг $|\psi_n|^2$ ларини график равишда ифодаланг ва шархланг (тугун нуқта, квант сон, эҳтимолият зичлиги, классик физика, квант механикаси).
111. Заррача ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциялари уларга қўйиладиган талабларни қаноатлантиришини кўрсатинг (бир қийматли, узлуксиз, ҳосила, чекли, ортонормалланган).
112. Реал атом ва ядролар билан потенциал "ящик" модели ўртасида қандай ўхшашлик бор ҳамда у, қайси катталиклар орқали намоён бўлади (электрон, нуклон, боғланган система, масса, ящикнинг ўлчами, энергия, баҳолаш).
113. Чегаравий шартларнинг физикавий маъноси нимадан иборат (тўлқин функцияси, "девор", заррача).
114. Потенциал "ящик"ни нима ҳосил қилади (майдон, куч, девор, чексиз катта, ящикнинг ташқариси ва ичкараси).
115. Водород атоми учун Гамильтон операторини тузиш (Гамильтон оператори, тўлиқ, потенциал ва кинетик энергиялар, тўлқин функцияси, Лаплас оператори, келтирилган масса).
116. Декарт координат системасидан сферик координат системасига ўтиш ва Шредингер тенгламасини тузиш ($x, y, z, r, \vartheta, \varphi$).
117. Тўлқин функциясини ўзгарувчиларга ажратиш ва Шредингер тенгламасини соддалаштириш.
118. Ҳар бири фақат битта ўзгарувчига боғлиқ бўлган учта тўлқин тенгламасини ҳосил қилиш.

119. Фақат φ га боғлиқ бўлган тўлқин тенгламасини ечиш.
120. Фақат φ боғлиқ бўлган тенгламани ечиш орқали топилган функцияни узлуксиз, чекли, ортонормаланган эканлигини кўрсатиш.
121. m_l квант сони қандай қийматларга эга бўлишини ва у қайси шартдан келиб чиқишини кўрсатиш.
122. Водород ва водородга ўхшаш атомларнинг $2s$ -ҳолатдаги энергияси, тўлқин функцияси ва унинг бурчак ва радиал ташкил этувчилари квадратининг графиклари (энергия, кўзғалган ҳолат, тўлқин функция, бурчак ва радиал ташкил этувчилар, квант сонлар, тугун сирт, сфера).
123. Водород ва водородга ўхшаш атомларнинг $2p$ -ҳолатларини энергияси, бурчак ва радиал ташкил этувчилари, улар модули квадратининг графиклари (эҳтимолият зичлиги, электрон булут, ҳажмий саккизлик, чегаравий сирт, тугун текислик, ўқ симметрияси, тугун сирт, квант сон).
124. Водород ва унга ўхшаш атомларнинг d -орбиталлари нечта, уларнинг символларини ёзинг ва графикларини чизинг (эҳтимолият зичлиги, радиал ва бурчак функциялар, квант сонлари, ташқи майдон, ориентация, текислик).
125. $n = 2$ бўлганда водородсимон атомни электрони қайси ҳолатларда бўлиши мумкин. Бу АО ларнинг символларини ёзинг, бундай ҳолатлар нечта ва уларнинг орасида қандай муносабат бор (вырожденный ҳолатлар, тўлиқ энергия, квант сонлар n , l ва m_l , тўлқин функция, символ).
126. Нима учун $1s, 2s, 3s, \dots, ns$ АО ларнинг электрон булутининг шакли бир хил яъни сферадан иборат.
127. $1s, 2s, 3s, \dots, ns$ АО лар бир–биридан нимаси билан фарқ қилади ва бу фарқларни қайси квант сон белгилайди.
128. $n = 2$ бўлганда водородсимон атомни электрони қайси ҳолатларда бўлиши мумкин. Бу орбиталларнинг символлари, бундай ҳолатлар нечта ва уларнинг энергиялари орасида қандай муносабат бор.

129. $l = 2$ да m_l билан фарқ қилувчи нечта ҳолат бор ва бу АО ларнинг символларини ёзинг.
130. $n = 3$ да l билан фарқ қилувчи нечта ҳолат бор, бу ҳолатларнинг символларини ёзинг.
131. Эквивалент орбиталлар деб қандай орбиталларга айтилади, бу орбиталлар бир-биридан қайси параметри билан фарқ қилади.
132. Бутадиеннинг π -орбиталларини ифодаловчи тўлқин функциясини тузинг. Асрий аниқловчининг ифодасини ёзинг.
133. Асрий аниқловчига Хюккелга кўра қандай соддалаштиришлар киритилади. Асрий аниқловчининг бундан кейинги кўринишини ёзинг.
134. Тўртинчи тартибли аниқловчи қандай ечилади. Тўртинчи даражали тенгламанинг илдизларини топинг.
135. МО ларнинг энергиялари қандай топилади. Бутадиеннинг тўлиқ энергияси нимага тенг?
136. Асрий детерминантга мос келувчи асрий тенгламаларни тузинг ва уларнинг коэффицентларини аниқланг. Бунинг учун қандай шартдан фойдаланиш керак.
137. Бутадиен молекуласининг тўлқин функцияларини ёзинг.
138. Бутадиен электронларини МО ларга жойлаштиринг ва уларнинг энергетик схемасини чизинг. МО ларни таққосланг (электрон зичлик, тугун нуқталарнинг бор йўқлиги, энергияси, боғловчилик хоссалари ва ...).
139. Жуфт ва тоқ полиенлар МО ларининг фарқи нималардан иборат?
140. Бензолнинг қайси кимёвий хоссалари ва қайси тажрибаларнинг натижалари "Кекуле бензоли"ни рад қилади.
141. Кекуле кўрсатганидай бензолда $C-C$ ва $C=C$ боғларнинг узунликларида фарқ борми, CCC ва HCC бурчаклар неча градусга тенг?
142. Бензол ва унинг ҳосилалари учун айрича бўлган хоссалар нималардан иборат.
143. Хюккел бензол молекуласини қандай қарайди (бензол молекуласи учун Хюккел яқинлашуви нимадан иборат)?

144. Бензол молекуласининг гавдаси (склети) қандай боғлардан ташкил топган. Ҳар бир С атоми σ - боғ ҳосил қилишда қандай (қайси) атом орбиталлари билан қатнашади?
145. Бензолни π - молекуляр орбиталлари қайси атомларнинг қайси атом орбиталларидан тузилган ва бу орбиталлар ҳалқа текислигига нисбатан қандай жойлашган. Бензолда нечта π - молекуляр орбитал бор.
146. МО АОЧК усули ёрдамида бензолни молекуляр орбиталини тузинг ва асрий аниқловчини ёзинг.
147. Бензол учун асрий аниқловчи умумий ечимини ифодасини ёзинг. Энергетик сатҳдаги ҳар бир электроннинг энергиясини ҳисобланг.
148. Бензол учун энергетик сатҳларни (МО ларни) чизинг ва уларга электронларни жойлаштиринг. Молекула асосий ҳолатини электрон конфигурацияси қайси қоидаларга кўра тузилади?
149. Бензол энергетик сатҳлари асосида уни кимёвий хоссаларини тушунтиринг.
150. Бензолни иккита қўшни атоми орасидаги π - боғни тартибини ҳисобланг, боғларни тўлиқ тартиби нимага тенг?
151. Бензолдаги С атоми учун эркин валентлик индексини ҳисобланг, бу катталиқ орқали унинг қайси кимёвий хоссаси аниқланади ҳамда у қандай?
152. Ароматик хоссага эга бўлиш учун қандай конфигурация зарур. Қайси ҳолда электрон зичликни σ ва π - системаларга бўлиш мумкин?
153. Молекула ароматик хоссаларга эга бўлиши учун қандай тузилган бўлиши керак.
154. Иккинчи даврнинг Li, Be, Ne ва F атомларидан тузилган бирхил ядроли икки атомли молекулаларининг МО ларини қуринг ва уларни шархланг.
155. Иккинчи даврнинг С ва N атомларидан тузилган бирхил ядроли икки атомли молекулаларининг МО ларини қуринг ва уларни шархланг.
156. Иккинчи даврнинг В ва О атомларидан тузилган бирхил ядроли икки атомли молекулаларининг МО ларини қуринг ва уларни шархланг.

157. Литий, бор, кислород ва азот молекулаларининг электрон конфигурацияларини ёзинг. Булардаги ўхшашлик ва фарк нималардан иборат.

158. Якка, қўш ва уч боғга эга бўлган молекулаларнинг диссоциациялаш энергиялари ва ядролар орасидаги масофалари қандай ўзгаради.

159. Ҳосил бўлган боғнинг тартиби молекуляр орбиталлар усулида қандай топилади.

160. Кислород ва фтор молекулаларининг диссоциациялаш энергиялари O_2^+ ва F_2^+ ионлариникига қараганда кам, Бу ҳодисани МО усули қандай тушунтиради.

3.12 - КВАНТ МЕХАНИКАСИ ВА КВАНТ КИМЁСИ

1. *Оператор деб нимага айтилади ?*

А. Оператор \hat{A} деб шундай қоидага айтиладики, унга асосан ёки у орқали қандайдир функциялар тўпламига тегишли ҳар қандай f -функцияга бошқа функция $\varphi = \hat{A}f$ мос қилиб қўйилади;

В. Оператор \hat{A} деб шундай функцияга айтиладики у орқали микрзаррачаларнинг стационар ҳолатлари ифодаланади;

С. Микрзаррачаларнинг маълум физикавий хоссасини ифодаловчи катталикка оператор дейилади;

Д. Оператор деб макројисмлар ва майда заррачалар орасидаги боғланишни ифодаловчи функцияга айтилади.

2. *Операторларнинг йизиндиси, айирмаси ва кўпайтмаси қандай ифодаланади ?*

$$A. (\hat{A} \pm \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) \pm \hat{B}f(x); \quad \hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}(\hat{B}f(x)) = \hat{A}\kappa;$$

$$B. (\hat{A}\hat{B})f(x) = \hat{A}\hat{B}f(x); \quad \widehat{AB}f(x) = \widehat{BA}f(x) = \widehat{C}f(x) = \kappa$$

$$C. (\hat{A}\hat{B})f(x) = f(x)\hat{A} \pm f(x)\hat{B}; \quad \hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x);$$

$$D. (\hat{A} \pm \hat{B})f(x) = (\hat{A}f(x) \pm \hat{B}) \pm (\hat{B}f(x) \pm \hat{A});$$

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}f(x)\hat{B} + \hat{B}f(x)\hat{A};$$

3. Қайси ҳолда операторлар ўрин алмашувчи ва қайси ҳолда ўрин алмашмайдиган бўлади ?

$$A. \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}; \quad \hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}; \quad B. \hat{A}\hat{B} = -\hat{A}\hat{B}; \quad \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0;$$

$$C. (\hat{A} + \hat{B}) = \hat{B} + \hat{A}; \quad [\hat{A}^2 \hat{B}]^2 - [\hat{B}^2 \hat{A}]^2;$$

$$D. (\hat{A} + \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x); \quad \hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{B}\hat{A}f(x);$$

4. Чизиқли операторлар деб қандай операторга айтилади?

$$A. \hat{A}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1\hat{A}u_1 + c_2\hat{A}u_2;$$

$$B. \hat{A}(c_1u_1 + c_2u_2) = u_1\hat{A}c_1 + u_2\hat{A}c_2$$

$$C. \hat{A}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1u_1\hat{A} + c_2u_2\hat{A};$$

$$D. \hat{A}(c_1u_1 + c_2u_2)^2 = \hat{A}(c_1u_1)^2 + \hat{A}(c_2u_2)^2.$$

5. Қайси шарт бажарилганда оператор ўз-ўзига қўшма (эрмит) бўлади?

$$A. \int v^* \hat{A} u d\tau = \int u \hat{A}^* v^* d\tau;$$

$$B. \int v^* \hat{A} u d\tau = \int v \hat{A}^* u^* d\tau$$

$$C. \int v^* \hat{A} u d\tau = \int v^* u \hat{A}^* d\tau;$$

$$D. \int v^* \hat{A} u d\tau = \int \hat{A}^* v^* u d\tau$$

6. Оператор тенгламанинг хусусий қийматлари ва уларга мос келувчи хусусий функциялари.

$$A. \hat{L}\psi = L\psi \quad \text{оператор} \quad \text{тенгламанинг} \quad \text{ечимини}$$

қаноатлантирадиган L нинг қийматларига $(L_1, L_2, L_3, \dots, L_n)$ \hat{L} операторнинг характеристик қийматлари ва бу қийматларга тегишли бўлган ψ ечимларга операторнинг характеристик функциялари дейилади;

В. $\hat{L}\psi = L\psi$ оператор тенгламани қаноатлантирадиган ψ функцияларга \hat{L} операторнинг характеристик қийматлари

$L_1, L_2, L_3, \dots, L_n$ ларга операторнинг характеристик функциялари дейилади;

С. Стационар ҳолатларнинг энергиясини ифодаловчи катталикларга операторнинг хусусий қийматлари бу қийматларига тегишли бўлган функцияларга хусусий функциялари дейилади;

Д. Стационар ҳолатларнинг импульсини ифодаловчи физикавий катталикларга операторнинг хусусий қиймати бу қийматларга тегишли бўлган функцияларга хусусий функциялари дейилади.

7. Стационар ҳолатлар учун Шредингер тенгласини ёзинг.

А. $\hat{H}\psi = E\psi$;

В. $ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$;

С. $\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n$;

Д. $-ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = P_x\psi$.

8. $\hat{H}\psi = E\psi$ тенгламада

А. \hat{H} - заррача ёки заррачалар системасининг Гамильтон оператори, ψ - заррача ёки заррачалар системасининг тўлқин функцияси. E – Гамильтон операторининг хусусий қиймати;

В. \hat{H} - заррача ёки заррачалар системасининг Гамильтон оператори, ψ - тўлқин функцияси. E – заррача ёки заррачалар системасининг кинетик энергияси;

С. \hat{H} - заррача ёки заррачалар системасининг Гамильтон оператори, ψ - тўлқин функцияси. E – заррачалар системасининг потенциал энергияси;

Д. \hat{H} - кинетик энергиянинг оператори, ψ - тўлқин функцияси. E – кинетик энергия.

9. Бош квант сон n

А. l – нинг қийматини, стационар ҳолат энергиясини, АО нинг ўлчами ва бир хил қийматлилиқ (вырожденный) ҳолатлар сонини аниқлайди;

В. l – нинг қийматини, стационар ҳолат энергияси ва импульсининг қийматларини, АО нинг ўлчамини ;

С. l – нинг қийматини, электрон булут шаклини, стационар ҳолат энергияси, АО и ўлчамини ва бир хил қийматлилик (вырожденный) ҳолатлар сонини аниқлайди;

Д. l – нинг қийматини, стационар ҳолат энергиясини, АО и ўлчамини, бурчак функция қийматини ва бир хил қийматлилик (вырожденный) ҳолатлар сонини аниқлайди.

10. Водород ва унга ўхшаган атомлар учун $n=3$ бўлганда бир хил қийматлилик (вырожденный) ҳолатлар сони, атом орбиталари сони, бу орбиталарга жойлашиши мумкин бўлган электронларнинг максимал сонини топинг.

А. 9, 9, 18; В. 9, 6, 12; С. 6, 9, 18; Д. 6, 9, 12.

11. Водород ва унга ўхшаган атомларнинг ихтиёрий стационар ҳолати учун энергия ифодасини топинг.

А. $E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0}$; В. $E_{1s} = -\frac{Z^2 e}{2n^2 a_0}$;

С. $E_n = \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0}$; Д. $E_n = -\frac{Ze^2}{2na_0}$;

12. n , l ва m_l – квант сонлари заррачанинг қайси физикавий катталикларини квантлайди.

А. E_n , M , M_z ; В. E_n , P , M^2 ; С. M , E_n , M_z ; Д. E_n , T , U ;

13. Атом орбиталь деб нимага айтилади ?

А. Водородга ўхшаш атомлар учун ёзилган Шредингер тенгламасининг ечими бўлган бир электронли тўлқин функциясига.

В. Шредингер тенгламасини қаноатлантирувчи $\psi = \kappa_1 \cdot \kappa_2$ тўлқин функциясига

С. Электрон ядро атрофида айланма ҳаракат қиладиган орбитага

Д. Валент электронинг орбитасига

14. Водород ва унга ўхшаган атомларнинг $1s$ ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияси.

А. $\kappa_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$; В. $\kappa_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$;

С. $\kappa_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$; Д. $\kappa_{100} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;

15. Водород ва унга ўхшаган атомларни қуйидаги АО ларини символларини ёзинг: κ_{100} , κ_{211} , κ_{310} , κ_{421}

- A. $1s$, $2p_x$, $3p_z$, $4d$; B. $1s$, $2p$, $3d$, $4f$;
 C. $1s$, $2p_x$, $3d$, $4d$; D. $1s$, $3p_x$, $3d$, $4f$.

16. Ихтиёрий йўналишда чексиз юпқа шар қатламида электронни топиш эҳтимолияти энг катта бўлган масофа қандай топилди ва у $1s$ ҳолатдаги Н атоми учун нимага тенг?

- A. D дан r бўйича ҳосила олиб уни нолга тенглаштириш орқали. $1s$ ҳолатдаги Н атоми учун $r_{\max} = a_0$ га тенг;
 B. $Y(\vartheta, \varphi)$ дан r бўйича ҳосила олиб уни нолга тенглаштириш керак. $1s$ ҳолатдаги Н учун $r_{\max} = 4a_0$ га тенг;
 C. $R(r)$ дан r бўйича ҳосила олиб уни нолга тенглаштириш керак. $1s$ ҳолатдаги Н учун $r_{\max} = a_0$ га тенг;
 D. $|\kappa|^2$ дан r бўйича ҳосила олиб уни 1 га тенглаштириш керак. $1s$ ҳолатдаги Н атоми учун $r_{\max} = a_0$ га тенг.

17. Водород ва унга ўхшаган атомлар асосий ҳолатда бўлганда ядродан электронгача бўлган ўртача масофа қандай топилди ?

- A. $\bar{r}_{1s} = \int_{\tau} \kappa_{1s}^* \hat{r} \kappa_{1s} d\tau$; B. $\bar{L} = \int_{\tau} \psi^* \hat{L} \psi d\tau$;
 C. $\bar{r}_{1s} = \int_{\tau} \psi^* \frac{1}{r} \psi d\tau$; D. $\bar{r}_{1s} = \int_{\tau} |\psi|^2 d\tau$

18. Атом ва молекулалар турғунлигининг сабаби

- A. Потенциал энергияни кинетик энергиядан кўплиги
 B. Кинетик энергияни потенциал энергиядан кўплиги
 C. Тўлиқ энергияни потенциал энергиядан катталиги
 D. Кинетик ва тўлиқ энергияларни манфий бўлиши

19. Водород ва унга ўхшаган атомлар $n=2$ $l=1$ ва $m_l=0$ квант сонлари билан ифодаланувчи ҳолати учун Y_{10} бурчак тўлқин функциясини кўринишини ёзинг.

- A. $Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos\theta$; B. $Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{\pi\sqrt{2}} \cos\theta$;

$$C. Y_{10} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{3}} \cos \theta;$$

$$D. Y_{10} = \frac{1}{2} \sqrt{3\pi} \cos \theta.$$

20. Гелий атомидаги ядро ва электрон орасидаги ҳамда электронлараро ўзаро таъсирларни потенциал энергияларини ифодаларини ёзинг.

$$A. -\frac{Ze^2}{r_1}; \quad \frac{e^2}{r_{12}};$$

$$B. \frac{Ze^2}{r_1}; \quad -\frac{e^2}{r_1 - r_2};$$

$$C. \frac{e^2}{r_{12}}; \quad \frac{Ze^2}{r_1};$$

$$D. -\frac{Ze^2}{r_{12}}; \quad \frac{e^2}{r};$$

21. Ноль яқинлашишда асосий ҳолатдаги He атомининг тўлиқ энергияси қуйидагича ифодаланади.

A. $E_{(1s)^2}(He) = E_1 + E_2$, бу ерда E_1 ва E_2 лар He^+ иони 1 ва 2 электронларининг тўлиқ энергиялари;

B. $E_{(1s)^2}(He) = E_1 + E_2$ бу ерда E_1 ва E_2 лар 1 ва 2 электронларни ядро билан ўзаро таъсирининг потенциал энергиялари;

C. $E_{(1s)^2}(He) = E_1 + E_2 + \Sigma$ бу ерда E_1 ва E_2 лар 1 ва 2 электронларнинг тўлиқ энергиялари, Σ - электронлараро ўзаро таъсирнинг потенциал энергияси;

D. $E_{(1s)^2}(He) = E_1 + E_2 + \Sigma$ бу ерда E_1 ва E_2 лар ҳар хил АО лардаги электронларнинг тўлиқ энергиялари, Σ - электронлар кинетик энергияларининг йиғиндиси.

22. Хартрини ўзига мувофиқлаштирилган майдон усулида атомнинг тўлиқин функцияси Ψ қандай тузилади ?

$$A. \Psi = \kappa_1 \kappa_2 \dots \kappa_n;$$

$$B. \Psi = c_1 \kappa_1 + c_2 \kappa_2 + \dots + c_n \kappa_n;$$

$$C. \Psi = \frac{1}{A} (\kappa_1 + \kappa_2 + \dots + \kappa_n);$$

$$D. \Psi = c_1 \kappa_1 + c_2 \kappa_2^2 + c_3 \kappa_3^3 + \dots + c_n \kappa_n^n.$$

23. Хартри – Фокнинг ўзига мувофиқлашган майдон усулида электронлараро ўзаро таъсир қандай ҳисобга олинади.

A. Электронлараро итаришиш қаралаётган электронга қолган ҳамма электронларни координаталари бўйича ўртачалаштирилган ва тақрибан уларни йиғиндисига тенг бўлган майдоннинг таъсири билан алмаштирилади.

В. Қаралаётган электрон билан қолган ҳамма электронларнинг корреляциясини ҳисобга олиш орқали.

С. Қаралаётган электроннинг энергиясини қолган электронлар ҳосил қилган майдонда ўртачалаштириш орқали.

Д. Электронлар ҳосил қилган майдонни қаралаётган электроннинг координатаси бўйича ўртачалаштириш орқали.

24. Гелий атомида $2p$ орбиталдаги электрон энергияси $2s$ орбиталдагига қараганда катта, яъни $E_{\text{He}}(2s) < E_{\text{He}}(2p)$. Бунинг сабаби нимада ?

А. Орбиталь квант сонларнинг фарқи;

В. $2s$ ҳолат асосий $2p$ эса биринчи ўйғонган ҳолат;

С. $2p$ ҳолатда унинг кинетик энергияси кўп, потенциал энергияси эса $2s$ никича;

Д. $2p$, $2s$ га нисбатан кўпроқ сингувчи орбитал.

25 Характеристик қиймат ҳақидаги 1-теорема.

А. Агар \hat{L} оператор ўзига қўшма бўлса унинг характеристик қийматлари ҳақиқий сонлардан иборат бўлади;

В. Агар \hat{L} оператор ўзига қўшма бўлса унинг характеристик қийматлари комплекс сонлардан иборат бўлади;

С. Агар \hat{L} оператор ўзига қўшма бўлса унинг характеристик қийматлари дискрет бўлади;

Д. Агар \hat{L} оператор ўзига қўшма бўлса унинг характеристик қийматлари узлуксиз бўлади.

26. Набла оператори қуйидагича ёзилади:

А. $\hat{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}$; В. $\hat{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \vec{j} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \vec{k} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$;

С. $\hat{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$; Д. $\hat{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$;

27. Қайси жавобдаги операторлар чизиқли ва эрмит ?

А. \hat{H} , \hat{P} , $i \frac{\partial}{\partial x}$, $\int(\bullet)dx$, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$; В. \hat{H} , \hat{P} , $\frac{\partial}{\partial x}$, $\int(\bullet)dx$, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$;

$$C. \hat{H}, \hat{P}, (\hat{\cdot})^2, \int(\hat{\cdot})dx, \hat{U};$$

$$D. \hat{H}, \hat{P}, \frac{\partial}{\partial x}, \int(\hat{\cdot})dx, \hat{T}, \hat{U};$$

28. Кронекер символининг ифодасини ёзинг. У қандай қийматларни олади?

A. $\int \psi_m^*(x) f_n(x) dx = \delta_{mn}$ $m = n$ бўлганда $\delta_{mn} = 1$ ва $m \neq n$ бўлганда $\delta_{mn} = 0$;

B. $\int \psi_n^* \psi_n dx = \delta_{mn}$ $m = n$ бўлганда $\delta_{mn} = 1$ ва $m \neq n$ бўлганда $\delta_{mn} = 0$;

C. $\int \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn}$ $m = n$ бўлганда $\delta_{mn} = 0$ ва $m \neq n$ бўлганда $\delta_{mn} = 1$;

D. $\int \psi_m^* \hat{L} \psi_n dx = \delta_{mn}$ $m = n$ бўлганда $\delta_{mn} = 1$ ва $m \neq n$ бўлганда $\delta_{mn} = 0$.

29. Қайси тенглама бир функциядан иккинчи функцияга L – тасаввурдаги ўтишининг ифодаси ?

A. $b_n = \sum_n M_{kn} c_n$; B. $\hat{A} \psi = \kappa$;

C. $\psi = \sum_n c_n f_n$; D. $M_{kn} = \int \psi_k^* \hat{M} \psi_n dx$

30. Матрица элементининг ифодасини ёзинг.

A. $M_{kn} = \int \psi_k^* \hat{M} \psi_n dx$; B. $\sum \psi_n c_n = \varphi$;

C. $c_m = \int F(x) f_m^*(x) dx$; D. $b_n = \sum_n M_{kn} c_n$.

31. Оператор тенгламанинг матрица кўриниши:

A. $\sum_n L_{mn} c_n = L c_m$; B. $M_{kn} = \int \psi_k^* \hat{M} \psi_n dx$;

C. $\hat{L} \psi = L \psi$ D. $b_n = \sum_n M_{kn} c_n$.

32. Тўлқин функцияси нимани ифодалайди, қайси аргументларга боғлиқ ва унинг физикавий маъноси.

A. Тўлқин функцияси ψ , заррачанинг ёки заррачалар системасининг ҳолатини ифодалайди, у координата ва спинларга

боғлиқ, функция модулининг квадрати физикавий маънога эга бўлиб, унга эҳтимолиятнинг зичлиги дейилади;

В. Тўлқин функцияси Ψ заррачанинг ёки заррачалар системасининг физикавий катталигини ифодалайди, у координата, спин ва вақтга боғлиқ, функциянинг квадрати физикавий катталиқнинг қийматига тенг;

С. Тўлқин функцияси Ψ заррачанинг ёки заррачалар системасининг ҳолатини ифодалайди, у координата ва спинларга боғлиқ, функция заррачани топиш эҳтимолияти катта-кичиклигини билдиради;

Д. Тўлқин функцияси Ψ заррачанинг ёки заррачалар системасининг ҳолатини ифодалайди, у координата, энергия ва импульсга боғлиқ, функция модулининг квадрати физикавий маънога эга бўлиб, унга эҳтимолиятнинг зичлиги дейилади.

33. Тўлқин функциясига қўйиладиган шартлар:

А. Функция бир қийматли, чекли, узлуксиз, нормалланган, ортогонал бўлиши керак;

В. Функция бир қийматли, чекли, унинг иккинчи тартибли ҳосиласи узлуксиз, ортогонал, эрмит бўлиши керак;

С. Функция бир қийматли, чекли, оператор аниқланган соҳада аниқланган, нормал ва ортогонал бўлиши керак;

Д. Функция бир қийматли, чекли, чизиқли, узлуксиз, нормалланган ва ортогонал бўлиши керак.

34. Кинетик энергия операторининг декарт координата системасидаги тўлиқ ифодасини ёзинг.

$$A. \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right);$$

$$B. \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2;$$

$$C. \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

$$D. \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi;$$

35. Импульс операторининг Декарт координат системасидаги тўлиқ ифодасини ёзинг.

$$A. \vec{\hat{P}} = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right);$$

$$B. \vec{\hat{P}} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right);$$

$$C. \vec{\hat{P}} = -i\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right);$$

$$D. \vec{\hat{P}} = -i\hbar \nabla$$

36. Кинетик энергия операторининг сферик координат системасидаги кўринишини ёзинг.

A. $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\nabla_{\theta\varphi}^2}{r^2} \right\};$

B. $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\nabla_{\theta\varphi}^2}{r} \right\};$

C. $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right];$

D. $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

37. Импульс моменти ташкил этувчисининг оператори \hat{M}_x

A. $\hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right);$

B. $\hat{M}_x = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right);$

C. $\hat{M}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right);$

D. $\hat{M}_x = \hat{z} \hat{P}_x - \hat{x} \hat{P}_z;$

38. Нуқта Гамильтон операторининг декарт координат системасидаги тўлиқ ифодаси.

A. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z);$

B. $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U};$

C. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) + U(x, y, z);$

D. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right) + U(x, y, z);$

39. Заррачалар системасининг Гамильтон оператори

A. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + \sum_a U_a(x_a, y_a, z_a, t) + \sum_{a>b} \sum_a U_{ab}(r_{ab});$

B. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_a \nabla_a^2 + \sum_a U_a(x_a, y_a, z_a, t) + \sum_{a>b} \sum_b U_{ab}(r_{ab});$

C. $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_a} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + \sum_a U_a(x_a, y_a, z_a, t) + \sum_{a>b} \sum_b U_{ab}(r_{ab});$

D. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla^2 + U(x, y, z, t);$

40. Лаплас операторининг сферик координат системасидаги ифодасини ёзинг.

$$\begin{aligned} \text{A. } \nabla^2_{\theta\varphi} &= \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}; & \text{B. } \nabla^2_{\theta\varphi} &= \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}; \\ \text{C. } \nabla^2_{\theta\varphi} &= \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \nabla^2; & \text{D. } \nabla^2_{\theta\varphi} &= \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}; \end{aligned}$$

41. Бир ўлчамли чексиз чуқур потенциал «яшик» да илгариланма ҳаракат қилаётган микрозаррача учун Шредингер тенгламасини ёзинг.

$$\begin{aligned} \text{A. } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} &= E\psi; & \text{B. } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + U\psi &= E\psi; \\ \text{C. } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U &= \hat{H}; & \text{D. } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi &= \hat{T}\psi; \end{aligned}$$

42. Бир ўлчамли потенциал «яшик» даги микрозаррачанинг ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияси ва энергиясининг ифодалари.

$$\begin{aligned} \text{A. } \psi_n &= B \sin \frac{n\pi}{l} x; E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}; & \text{B. } \psi_n &= B \cos \frac{n\pi}{l} x; E_n = \frac{nh^2}{8ml^2}; \\ \text{C. } \psi_n &= B \sin \frac{3\pi}{l} x; E_n = \frac{4h^2}{8ml^2}; & \text{D. } \psi_n &= B \cos \frac{3\pi}{l} x; E_n = \frac{4h^2}{8ml^2}; \end{aligned}$$

43. Потенциал яшикдаги заррачанинг ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияси квадратининг маъноси нима? $n=2$ бўлганда заррачани «яшик» нинг қаерларида топиш эҳтимолияти энг катта ?

A. Заррачани «яшик» нинг тегишли жойида топиш эҳтимолияти; заррачани «яшик» деворларида $l/4$ масофада топиш эҳтимолияти энг катта.

B. Заррачани «яшик» нинг тегишли жойида топиш эҳтимолияти; заррачани «яшик»нинг коқ ўртасида топиш эҳтимолияти энг катта

C. Заррачани «яшик» деворларида топиш эҳтимолияти; заррачани «яшик» деворларида $l/6$ масофада топиш эҳтимолияти энг катта.

D. Заррачани «яшик» деворларида топиш эҳтимолияти; заррачани «яшик» нинг ўртасида топиш эҳтимолияти энг катта.

44. Потенциал «ящик» даги заррачанинг ихтиёрый квант сатҳидаги импульси ва де Бройл формулаларини ёзинг.

$$\begin{array}{ll} \text{A. } |P_n| = \frac{nh}{2l}; \quad P = \frac{h}{\lambda}; & \text{B. } |P_n| = \sqrt{mM_n}; \quad P = \frac{h}{\lambda}; \\ \text{C. } |P_n| = \frac{n^2h}{2l}; \quad P = \frac{\lambda}{h}; & \text{D. } |P_n| = \frac{nh}{2l}; \quad \lambda = \frac{P}{h}; \end{array}$$

45. Потенциал «ящик» мисолидаги n – квант сони қайси шартлардан келиб чиқади ва у нималарни ифодалайди.

А. Шредингер тенгламасини ечишда қўйиладиган чегаравий шартлардан (заррача яшиқдан ташқарига чиқа олмайди), n – квант сони заррачанинг энергиясини, Ψ даги тугун нуқталар ва $|\Psi_n|^2$ даги максимумлар сонини аниқлайди;

В. Шредингер тенгламасига қўйиладиган чегаравий шартлардан n – квант сони заррачанинг энергиясини, Ψ даги максимумлар ва $|\Psi_n|^2$ даги минимумлар сонини аниқлайди;

С. Шредингер тенгламасини ечишда қўйиладиган чегаравий шартлардан, n – квант сони атом орбиталлари сонини, электрон энергиясини ва ядродан қанча узоқлигини аниқлайди;

Д. Тўлқин функциясига қўйиладиган чегаравий шартлардан, n – квант сони электроннинг энергиясини, ядродан қанча узоқлигини, орбитал квант соннинг қийматини аниқлайди.

46. Водород ва унга ўхшаш атомларнинг $n=2$ ҳолатдаги электронини ифодаловчи тўлқин функциясининг кўриниши.

$$\begin{array}{ll} \text{A. } \kappa_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}; & \text{B. } \kappa_{200} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}; \\ \text{C. } \kappa_{200} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}; & \text{D. } \kappa_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}; \end{array}$$

47. Маълумки $1s, 2s, 3s, \dots, ns$ ҳолатлардаги электрон булутларининг чегаравий сирти сферадан иборат ва улар бир-биридан ҳажми билан фарқ қилишади. Буларнинг сабаби нима ?

А. Уларнинг ҳаммасини бурчак ташкил этувчиси Y_{l,m_l} бир хил квант сонлари билан аниқланади; n нинг ҳар хил бўлиши.

В. Уларнинг ҳаммасини l ли бир хил n ни ҳар хил бўлгани учун;

С. Уларнинг ҳаммасининг энергиясини ҳар хил бўлиши; l орбитал квант сонининг бир хил бўлиши.

Д. Радиал ташкил этувчиларнинг ҳар хил бўлиши; l квант сонининг бир хил бўлиши.

48. Водород ва унга ўхшаш атомларнинг $n=2$, $l=1$ ва $m_l=0$ ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциясининг радиал ва бурчак ташкил этувчилари.

| | |
|--|---|
| <p>A. $R_{21}(r) = \text{const} \cdot r e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;</p> | <p>$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \cos \theta$;</p> |
| <p>B. $R_{21}(r) = \text{const} \cdot r e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;</p> | <p>$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \cos \varphi$;</p> |
| <p>C. $Y_{21}(r) = \text{const} \cdot r e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;</p> | <p>$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \sin \varphi$;</p> |
| <p>D. $R_{21}(r) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$;</p> | <p>$Y_{10}(\theta, \varphi) = \text{const} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;</p> |

49. Водород ва водородга ўхшаш ионлар учун Шредингер тенгламасини ёзинг.

| | |
|--|--|
| <p>A. $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \kappa - \frac{Ze^2}{r} \kappa = E\kappa$;</p> | <p>B. $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \kappa + \frac{Ze^2}{r} \kappa = E\kappa$;</p> |
| <p>C. $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} = \hat{H}$;</p> | <p>D. $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} = \hat{H} \psi$.</p> |

50. Атом орбитал деб нимага айтилади ?

А. Водородга ўхшаш атомлар учун ёзилган Шредингер тенгламасини қаноатлантирувчи бир электронли тўлқин функциясига;

В. Ядро атрофида электрон ҳаракат қиладиган траекторияга;

С. Атомдаги электронларнинг ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциясига

Д. Электроннинг ядро атрофида айлана бўйлаб қилган ҳаракатининг траекториясига

51. Атом орбиталининг символи қайси квант сонларини ҳисобга олиб ёзилади ? Қуйидаги АО ларининг символларини ёзинг:

K_{310} , K_{21-1} , K_{321} ;

А. n ва l квант сонларини ҳисобга олиб, $3p_z$, $2p_y$, $3d$;

В. n , l ва m_l квант сонларини ҳисобга олиб, $3d$, $2p_x$, $3p_y$;

С. l ва s квант сонларини ҳисобга олиб, $3p_x$, $2p_z$, $3d$;

Д. n ва s квант сонларини ҳисобга олиб, $3p_z$, $2p_y$, $3p_x$;

52. Тўлқин функциясининг бурчак ва радиал ташкил этувчиларининг физикавий маъноси.

А. Функциянинг радиал ташкил этувчиси электронни ядродан маълум масофа узоқликда, бурчак ташкил этувчиси эса радиус – векторнинг йўналишига боғлиқ равишда топиш эҳтимолиятининг зичлиги;

В. Функциянинг радиал ташкил этувчиси электронни радиус – векторнинг йўналишига боғлиқ равишда, бурчак ташкил этувчиси эса ядродан маълум узоқликда топиш эҳтимолиятининг зичлиги;

С. Функциянинг радиал ташкил этувчиси электронни ядродан маълум масофада, бурчак ташкил этувчиси эса орбитанинг бурчакларига боғлиқ равишда топиш эҳтимолиятининг зичлигини билдиради;

Д. Функциянинг радиал ташкил этувчиси электронни ядродан маълум масофа нарида, бурчак ташкил этувчиси эса орбитанинг магнит майдони билан ҳосил қилган бурчагига боғлиқ равишда топиш эҳтимолиятининг зичлигини билдиради.

53. Бир хил қийматлилик (вырожденный) ҳолатлар деб қандай ҳолатларга айтилади ? Берилган n да водород ва унга ўхшаш атомлардаги бир хил йматлилик (вырожденный) ҳолатларнинг сони қанча ?

А. Тўлқин функциялари ҳар хил, энергияси бир хил бўлган ҳолатларга. Бундай ҳолатлар сони n^2 га тенг;

В. Тўлқин функциялари бир хил энергиялари ҳар хил бўлган ҳолатларга. Бундай ҳолатлар сони $m_l + 1$ та;

С. Бош квант сони бир хил орбитал квант сони ҳар хил бўлган ҳолатлар. Бундай ҳолатлар сони $l(l + 1)$ та;

D. Орбитал квант сони бир хил магнит квант сони ҳар хил бўлган ҳолатлар. Бундай ҳолатлар сони $n + 1$ та бўлади.

54. Водород ва унга ўхшаш атомлар учун $n=3$ да нечта атом орбитали бор ва уларнинг қанчаси бир хил йматлилик (вырожденный).

A. 9; 9; B. 9; 5; C. 9; 4; D. 5; 3.

55. Водородга ўхшаш атомлар асосий ҳолати учун электрон энергиясининг ифодаси.

A. $E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$; B. $E_{1s} = -\frac{Z^2 e}{2a_0}$;

C. $E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 \pi^2}$; D. $E_{1s} = \frac{Z^2 e^2}{2a_0}$;

56. Водород ва унга ўхшаган атомларнинг асосий ҳолатини ифодаловчи тўлқин функцияси.

A. $\kappa_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$; B. $\kappa_{100} = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;

C. $\kappa_{100} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$; D. $\kappa_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$;

57. Вириал теоремаси хулосаси қайси жавобда тўғри кўрсатилган.

A. $\bar{T}_1(H) = -E_1(H)$; $\bar{U}_1(H) = 2E_1(H)$; $|\bar{U}_1(H)| > \bar{T}_1(H)$;

B. $\bar{T}_1(H) = E_1(H)$; $\bar{U}_1(H) = 2E_1(H)$; $|\bar{U}_1(H)| > \bar{T}_1(H)$;

C. $\bar{T}_1(H) = -E_1(H)$; $2\bar{U}_1(H) = E_1(H)$; $|\bar{U}_1(H)| > \bar{T}_1(H)$;

D. $\bar{T}_1(H) = -E_1(H)$; $\bar{U}_1(H) = 2E_1(H)$; $|\bar{U}_1(H)| \leq \bar{T}_1(H)$;

58. Энергиялар орасидаги қайси муносабат системанинг турғунлигини таъминлайди.

A. Потенциал энергиянинг кинетик энергиядан кўплиги;

B. Потенциал энергия билан кинетик энергиянинг тенг бўлиши;

C. Тўлиқ энергиянинг потенциал ва кинетик энергиялар йиғиндисидан кўп бўлиши;

D. Кинетик энергиянинг тўлиқ энергияга тенг бўлиши.

59. Нима учун $1s, 2s, \dots, ns$ АО ларнинг шакли сферадан иборат бўлади ?

A. Чунки бу ҳолатларнинг ҳаммаси бир хил квант сонлари билан ($l = 0$ ва $m_l = 0$ аниқланади. Y_{00} :

B. Бу ҳолатларнинг ҳаммаси s бўлганлиги учун;

C. Бу ҳолатларнинг ҳаммаси бир хил қийматлилиқ бўлганлиги учун;

D. Бу ҳолатларнинг ҳаммаси бир хил тўлқин функцияси билан ифодалангани учун.

60. Водород ва унга ўхшаган атомларнинг $n=2, l=1, m_l=+1$ квант сонлари билан аниқланувчи ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциясининг радиал ва бурчак ташкил этувчилари.

$$A. R_{21}(r) = \text{const} \cdot re^{-\frac{Zr}{2a_0}}; \quad Y_{11} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi;$$

$$B. R_{21}(r) = \text{const} \cdot re^{-\frac{Zr}{a_0}}; \quad Y_{11} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi;$$

$$C. R_{21}(r) = \text{const} \cdot re^{-\frac{Zr}{2a_0}}; \quad Y_{21} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi;$$

$$D. R_{21}(r) = \text{const} \cdot re^{-\frac{Zr}{2a_0}}; \quad Y_{11} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \cos \varphi;$$

61. Водород ва унга ўхшаган атомларнинг $n=2, l=1, m_l=-1$ квант сонлари билан аниқланувчи ҳолатини ифодаловчи тўлқин функциясининг радиал ва бурчак ташкил этувчилари.

$$A. R_{21}(r) = \text{const} \cdot re^{-\frac{Zr}{2a_0}}; \quad Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \varphi;$$

$$B. R_{21}(r) = \text{const} \cdot re^{-\frac{Zr}{2a_0}}; \quad Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi;$$

$$C. R_{21}(r) = \text{const} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}}; \quad Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \varphi;$$

$$D. R_{21}(r) = \text{const} \cdot re^{-\frac{Zr}{2a_0}}; \quad Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta;$$

62. Бош квант сон $n=3$ бўлганда ...

А. $l=0,1,2$ ва m_l , l нинг ҳар бир қийматида нолдан бошлаб то $\pm l$ гача $2l+1$ та қийматга эга бўлади. Бундай ҳолатлар сони 9 та;

В. $l=2$ ва $m_l=0, \pm 1, \pm 2$ қийматларни қабул қилади. Бундай ҳолатлар сони 5 та;

С. $l=0,1,2$ ва $m_l=0, \pm 1, \pm 2$ қийматларни қабул қилади. Бундай ҳолатлар сони 5 та. 5 та d-орбитал ҳосил бўлади;

Д. $l=3$ ва $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ қийматларни қабул қилади. Бундай ҳолатлар сони 7 та. 7 та f-орбитал ҳосил бўлади.

63. $n=3$ да l билан ва m_l билан фарқ қилувчи нечта ҳолат бор. Бу ҳолатларни ифодаловчи АО ларининг символларини ёзинг.

А. 3 та – (s, p, d); 9 та –

$-3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$

В. 5 та – (d); 5 та – $3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$;

С. 4 та – (s, p); 4 та – $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$;

Д. 3 та – (s, p, d); 3 та – $3s, 3p, 3d$;

64. Хартрининг ўзига мувофиқлаштирилган майдон усулида атомнинг тўлқин функцияси қайси кўринишда тузилади ?

А. Бир электронли тўлқин функцияларининг кўпайтмаси кўринишида $\Psi = \kappa_1 \cdot \kappa_2 \cdot \kappa_3 \cdot \dots \cdot \kappa_n$

В. Бир электронли тўлқин функцияларининг йиғиндиси кўринишида $\Psi = \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 + \dots + \kappa_n$

С. Бир электронли тўлқин функцияларининг чизиқли комбинацияси кўринишида $\Psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + c_3\kappa_3 + \dots + c_n\kappa_n$

Д. Спин-орбиталларнинг кўпайтмаси кўринишида ва у Паули принципини қаноатлантиради. $\phi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdot \dots \cdot \varphi_n$

65. Фок томонидан ривожлантирилган Хартри усулида нима ҳисобга олинган.

А. Паули принципини ҳисобга олувчи функциялар ишлатилади;

В. Электронлар корреляциясини ҳисобга олувчи функциялар ишлатилади;

С. Ядронинг ички электронлар томонидан тўсилиши натижасида ядро ва валент электронлар орасидаги ўзаро таъсир энергиясининг камайиши;

Д. Қаралаётган электронга қолган электронлар ҳосил қилган майдоннинг таъсири.

66. Борн-Оппенгеймер яқинлашувининг моҳияти.

А. Электронлар ва ядроларнинг массалари орасидаги фарқ жуда катта бўлгани учун молекуладаги ядроларнинг тебраниш ҳаракати электронлар ҳаракатига қараганда жуда секин бўлади ва унга таъсир кўрсатмайди. Шунинг учун бу икки ҳаракатни алоҳида-алоҳида қараш мумкин;

В. Молекуланинг тўлиқ энергияси $E = E_{kinetik} + E_{tebr} + E_{aylan}$;

С. Молекуланинг тўлиқ энергияси $E = E_{kinetik} + E_{tebr} + E_{aylan} + E_{elektron-tebr} + E_{elektr-aylan} + E_{tebr-aylan}$

Д. Молекуланинг тўлиқ энергияси потенциал ва кинетик энергиялар йиғиндисининг ўртачасига тенг.

67. H^+ молекуляр ион учун потенциал энергиянинг ифодасини ёзинг.

А. $U = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{AB}}$; В. $U = \frac{e^2}{r_{A1}} + \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{AB}}$;
 С. $U = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{AB}}$; Д. $U = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}}$;

68. H^+ молекуляр ион учун Шредингер тенгламасини ёзинг.

А. $(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{R_{AB}}) \psi = E \psi$;
 В. $(-\frac{h^2}{8m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{R_{AB}}) \psi = E \psi$;
 С. $\hat{H} \psi = E \psi$;
 Д. $(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}) \psi = E \psi$;

69. МО ЛКАО усулида H^+ молекуляр ионнинг тўлқин функцияси қандай қурилади.

А. АО ларнинг чизиқли комбинацияси кўринишида $\psi = c_1 \kappa_1 + c_2 \kappa_2$;

В. АО ларнинг кўпайтмаси кўринишида $\psi = \kappa_1 \bullet \kappa_2$;

С. АО ларнинг йиғиндиси кўринишида $\Psi = \kappa_1 + \kappa_2$;

Д. Паули принципини ҳисобга олувчи спин-орбиталь функцияларининг кўпайтмаси кўринишида $\Psi = \varphi_1 \bullet \varphi_2$

70. Гелий атоми учун Гамильтон оператори, гелий атомининг ноль яқинлашишда ҳисобланган атом бирликларидаги энергияси

A. $\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{h}_{12}; \quad E^0 = -Z^2 ;$

B. $\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{h}_{12}; \quad E^0 = -\frac{Z^2}{2n^2};$

C. $\hat{H}_{1(2)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}; \quad E^0 = -2Z^2 ;$

D. $\hat{H}_{1(2)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{r_{12}}; \quad E^0 = -\frac{Z^2}{2} .$

71. Орбитал яқинлашишининг маъноси нимадан иборат?

A. Атомдаги ҳар бир электроннинг ҳолати n , l ва m_l квант сонларига боғлиқ бўлган координат тўлқин функцияси κ_i орқали ифодаланади. Ҳар бир АО га энергияси E_i бўлган стационар ҳолат тўғри келади. Орбитал энергия электронни атомдан чиқариб юбориш учун керак бўлган энергияга тенгдир. Кўп электронли атомнинг координат тўлқин функцияси Ψ ноль яқинлашишда κ_i АО ларнинг кўпайтмаси шаклида ифодаланади. Атомнинг энергияси АО энергияларининг йиғиндисига тенгдир;

B. Атомдаги ҳар бир электроннинг ҳолати n , l ва m_l квант сонларига боғлиқ бўлган координат тўлқин функцияси κ_i орқали ифодаланади. Ҳар бир АО га энергияси E_i бўлган стационар ҳолат тўғри келади. Орбитал энергия электронни атомдан чиқариб юбориш учун керак бўлган энергияга тенгдир. Кўп электронли атомнинг координат тўлқин функцияси Ψ ноль яқинлашишда κ_i АО ларининг чизиқли комбинацияси кўринишида ифодаланади. Атомнинг энергияси АО энергияларининг йиғиндисига тенгдир;

C. Атомдаги ҳар бир электроннинг ҳолати n , l ва m_l квант сонларига боғлиқ бўлган координат тўлқин функцияси κ_i орқали

ифодаланади. Ҳар бир АО га энергияси E_i бўлган стационар ҳолат тўғри келади. Орбитал энергия электронни атомдан чиқариб юбориш учун керак бўлган энергияга тенгдир. Кўп электронли атомнинг координат тўлқин функцияси Ψ ноль яқинлашишда κ_i АО ларнинг кўпайтмаси шаклида ифодаланади. Атомнинг энергияси кинетик ва потенциал энергияларнинг йиғиндисига тенгдир;

Д. Атомдаги ҳар бир электроннинг ҳолати n , l ва m_l квант сонларига боғлиқ бўлган координат тўлқин функцияси κ_i орқали ифодаланади. Ҳар бир АО га энергияси E_i бўлган стационар ҳолат тўғри келади. Орбитал энергия электронни орбита бўйлаб ҳаракат қилаётгандаги кинетик энергиясига тенг. Кўп электронли атомнинг координат тўлқин функцияси Ψ ноль яқинлашишда κ_i АО ларнинг кўпайтмаси шаклида ифодаланади. Атомнинг энергияси АО энергияларининг йиғиндисига тенгдир.

72. Икки атомли (А ва В) молекуланинг тўлқин функциясини АОЧК кўринишида тузинг.

A. $\Psi = c_A \kappa_A + c_B \kappa_B$;

B. $\Psi = \kappa_A \bullet \kappa_B$;

C. $\Psi = \kappa_A + \kappa_B$;

D. $\Psi = |\kappa_A|^2 + |\kappa_B|^2$;

73. АОЧК усули билан МО лар тузганда қайси қоидаларга риоя қилмоқ керак.

A. Комбинацияланувчи АО ларнинг энергиялари бир-бирига яқин бўлиши керак. МО ларни ҳосил қилувчи АО лар бир-бирини қоплаши керак. МО ларни ҳосил қилувчи АО лар молекуланинг ўқиға нисбатан бир хил симметрия хоссаларига эга бўлиши керак;

B. Комбинацияланувчи АО лар бир хил типга эга бўлиши керак. МО ларни ҳосил қилувчи АО лар бир-бирини қоплаши керак. МО ларни ҳосил қилувчи АО лар молекуланинг ўқиға нисбатан бир хил симметрия хоссаларига эга бўлиши керак;

C. Комбинацияланувчи АО ларнинг энергиялари бир-бирига яқин бўлиши керак. МО ларни ҳосил қилувчи АО лар бир-бирини қоплаши керак. МО ни ҳосил қилувчи АО ларнинг l ва m_l квант сонлари бир хил бўлиши керак;

Д. Комбинацияланувчи АО ларнинг n ва m_l квант сонлари бир хил бўлиши керак. МО ларни ҳосил қилувчи АО лар бир-бирини қоплаши керак. МО ларни ҳосил қилувчи АО лар молекуланинг ўқига нисбатан бир хил симметрия хоссаларига эга бўлиши керак..

74. s ва $s(a)$, p_z ва $p_z(b)$ ва s ва $p_y(v)$. a , b ва v атом орбитал жуфтликларининг қайсилари МО ҳосил қилади ?

А. a ва b ; В. b ; С. a , v ; Д. b , v

75. H_2^+ молекуляр ионининг боғловчи молекуляр орбиталини ифодаловчи тўлқин функциясининг ифодасини ёзинг.

А. $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 + \kappa_2)$; В. $\psi_s = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2)$;
 С. $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 - \kappa_2)$; Д. $\psi_s = \frac{1}{2}(\kappa_1 - \kappa_2)$;

76. H_2^+ молекуляр ионининг бўшаштирувчи МО ини ифодаловчи тўлқин функциясининг ифодасини ёзинг.

А. $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 - \kappa_2)$; В. $\psi_s = \frac{1}{2}(\kappa_1 - \kappa_2)$;
 С. $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa_1 + \kappa_2)$; Д. $\psi_s = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2)$;

77. H_2^+ молекуляр иони учун матрица элементларидан тузилган асрий аниқловчининг кўринишини ёзинг.

А. $\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$; В. $\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11} & H_{12} - S_{12} \\ H_{21} - S_{21} & H_{22} - S_{22} \end{vmatrix} = 0$
 С. $\begin{vmatrix} H_{11} - E_{11} & S_{11} H_{12} - E_{12} S_{11} \\ H_{21} - E_{21} & S_{21} H_{22} - E_{22} S_{21} \end{vmatrix} = 0$; Д. $\begin{vmatrix} ES_{11} - H_{11} & ES_{12} - H_{12} \\ ES_{21} - H_{21} & ES_{22} - H_{22} \end{vmatrix} = 0$

78. H_2^+ молекуляр иони учун α -Кулон интегралининг умумий кўринишини ёзинг.

А. $\int \kappa_i \hat{H} \kappa_i dx = H_{ii} = \alpha$; В. $\int \kappa_i \hat{H} \kappa_j d\tau = H_{ij} = \alpha$;
 С. $\int \kappa_i \kappa_j d\tau = H_{ij} = \alpha$; Д. $\int \kappa_i^2 d\tau = H_{ii} = \alpha$.

79. H_2^+ молекуляр иони учун S – қопланиш интегралининг умумий кўринишини ёзинг.

А. $\int \kappa_i \kappa_j dx = S_{ij} = S$; В. $\int \kappa_i \hat{H} \kappa_j dx = S_{ij} = S$;

$$C. \int \kappa_i \hat{H} \kappa_i dx = S_{ii} = S; \quad D. \int |\kappa_i| \hat{H} d\tau = S_{ii} = S.$$

80. H_2^+ молекуляр иони боғловчи МО энергиясининг ифодаси

$$A. E_s = \frac{\alpha + \beta}{1 + S};$$

$$B. E_s = \frac{\alpha - \beta}{1 + S};$$

$$C. E_s = \frac{\beta - \alpha}{1 + S};$$

$$D. E_s = \frac{\alpha + \beta}{S};$$

81. Кимёвий боғ ҳосил бўлишининг физикавий сабаби

A. Электроннинг иккита ядрога тортилиши туфайли потенциал энергиясининг кескин камайиши ҳисобига кимёвий боғ ҳосил бўлади.;

B. Электрон молекулани ташкил этган ҳамма атом ядролари томонидан умумлаштириб олинади. Шунинг ҳисобига боғ ҳосил бўлади;

C. Иккала ядрони ҳам умумий электрон булутини ўраб олади. Шунинг ҳисобига боғ ҳосил бўлади;

D. Атомлар орасидаги кимёвий кучларнинг таъсири натижасида кимёвий боғ ҳосил бўлади.

82. Хюккел яқинлашуви нимадан иборат ?

A. Бу яқинлашишга кўра π -боғлар σ -боғларга боғлиқ бўлмаган ҳолда қаралади;

B. π -МО ларни АО ларнинг чизиқли комбинацияси кўринишида тузилишига Хюккел яқинлашуви дейилади;

C. σ - ва π - молекуляр орбиталларнинг энергияларини ярим эмпирик усул билан ҳисоблашга Хюккел яқинлашуви дейилади;

D. Бу яқинлашишга кўра π -боғлар σ -боғларга боғлиқ ҳолда қаралади.

83. Хюккель яқиндашишига кўра қўш боғли системани қараганда α -кулон интегралига нисбатан қандай соддалаштириш қабул қилинади.

A. Матрицанинг ҳамма диагональ элементлари, яъни кулон интеграллари бир-бирига тенг деб қабул қилинади.

B. Қўшни турган атомларга тегишли кулон интегралларидан бошқа ҳамма интеграллар нолга тенг деб қабул қилинади.

C. Ўзаро қўшни турган атомлар учун кулон интеграллари бирга, қўшни бўлмаганлари учун эса нолга тенг деб қабул қилинади;

D. Нормалланган АО лар учун кулон интегралли бирга тенг деб қабул қилинади.

84. Хюккель яқиндашишига кўра қўш боғли системани қараганда β резонанс интегралларига нисбатан қандай соддалаштириш қабул қилинади.

A. Қўшни турган атомларнинг резонанс интеграллари доимий ва бир-бирига тенг. Қўшни бўлмаган атомларнинг резонанс интеграллари нолга тенг;

B. Қўшни бўлган атомларнинг резонанс интеграллари нолга, қўшни бўлмаганлариники эса бирга тенг;

C. Қўшни бўлган ва бўлмаган атомларнинг резонанс интеграллари $-\beta$ ҳарфи билан белгилаб олинади;

D. Қўшни бўлган ва бўлмаган атомлар резонанс интегралларининг қиймати тажриба натижаларидан олинади.

85. Хюккель яқиндашишига кўра қўш боғли системани қараганда қопланиш интегралларига нисбатан қандай соддалаштириш қабул қилинади.

A. S_{ij} ҳамма қопланиш интеграллари нолга, нормалланган атом орбитали учун $S_{ii} = 1$ га тенг;

B. Ҳамма қопланиш интеграллари нолга тенг деб олинади;

C. Ҳамма қопланиш интеграллари бирга тенг деб олинади;

D. Қопланиш интегралларининг қиймати тажриба натижаларига кўра топилади.

86. Хюккель МО усулида бир нечта МО ҳосил қилишда қатнашаётган атомдаги электрон зичлик қайси формула билан ифодаланади.

A. $q_r = \sum n_j c_{jr}^2$ бу ерда r -атомнинг номери, j -МО нинг номери, n -орбиталнинг бандлиги;

B. $q_r = \sum n_j c_{jr} c_{jr}$;

C. $q_r = \sum c_r \kappa_r$; κ_r - r -атомнинг тўлқин функцияси, c_r - r -атомнинг МО га қўшган улуши;

D. $q_r = n_r c_r^2$;

87. Хюккелнинг МО усулида кимёвий боғнинг тартиби қайси формула орқали ҳисобланади.

$$\begin{array}{ll}
 \text{A. } p_{rs} = \sum_{j=1}^{j=m} n_j c_{jr} c_{js}; & \text{B. } p_{rs} = \sum_{j=1}^{j=m} n_j c_{jr}^2; \\
 \text{C. } p_{rs} = \sum_{j=1}^{j=m} c_{jr}^2 c_{js}^2 & \text{D. } p_{rs} = \sum_{j=1}^{j=m} n_j c_{jr}^2 c_{js}^2
 \end{array}$$

88. Нима учун Хюккелнинг молекуляр орбиталлар усулига ярим эмпирик усул дейилади ?

А. Катта математик қийинчиликлар борлиги учун α -кулон ва β -резонанс интеграллари одатда ҳисобланмайди, балки параметрлар сифатида қаралади. Уларни баҳолашда тажриба ва ҳисоблашларнинг натижалари солиштирилади;

В. α ва β интегралларни ечиш математик нуқтаи назардан мураккаб бўлгани учун улар тажрибадан олинади. Бошқа интеграллар эса ҳисобланади. Шунинг учун бу усул ярим эмпирик усул дейилади;

С. Маълум бир синф моддалари учун олинган α ва β - ларнинг қийматларини бошқаларига кўчириш (ишлатиш) мумкин эмас. Шунинг учун ҳам бу усул ярим эмпирик усул дейилади;

Д. Бу усулда α -кулон интеграллари ҳисобланади. β -резонанс интеграллари эса тажрибадан олинади. Шунинг учун ҳам бу усул ярим эмпирик усул дейилади.

89. Хюккелнинг МО усулида молекулани диссоциялаш энергияси ёки молекула боглари энергияларининг йизиндисини қандай топилади ?

$$\begin{array}{ll}
 \text{A. } D = 2n\alpha - 2\sum_{i=1}^{i=n} E_i; & \text{B. } D = 2n\beta - 2\sum_{i=1}^{i=n} E_i; \\
 \text{C. } D = 2n\alpha - \sum_{i=1}^{i=n} E_i; & \text{D. } D = n\alpha - 2\sum_{i=1}^{i=n} E_i;
 \end{array}$$

90. Аллилнинг π -электронлари учун АОЧК усули билан тузилган МО ни ифодаловчи тўлқин функциясининг умумий кўринишини ёзинг.

$$\begin{array}{ll}
 \text{A. } \psi = c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3; & \text{B. } \psi = c_1 K_1 + c_2 K_2 - c_3 K_3 \\
 \text{C. } \psi = c_1 K_1 - c_2 K_2 - c_3 K_3; & \text{D. } \psi = c_1 K_1 - c_2 K_2 + c_3 K_3
 \end{array}$$

91. Аллил учун ҳамма ҳадлари β га бўлингандан кейин асрий аниқловчининг кўринишини ёзинг.

$$A. D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0;$$

$$B. D = \begin{vmatrix} 0 & 1 & x \\ 1 & x & 1 \\ x & 1 & 0 \end{vmatrix} = 0;$$

$$C. D = \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & x & 1 \end{vmatrix} = 0;$$

$$D. D = \begin{vmatrix} 0 & 1 & x \\ x & 0 & 1 \\ 1 & x & 0 \end{vmatrix} = 0$$

92. Хюккелга кўра аллилда нечта π -МО бор, улардаги электронлар сони, МО ларнинг нечтаси боғловчи ?

- A. 3 та π -МО, 3 та электрон, битта боғловчи МО;
- B. 3 та π -МО, 3 та электрон, 2 та боғловчи МО;
- C. 3 та π -МО, 4 та электрон, 2 та боғловчи МО;
- D. 3 та π -МО, 6 та электрон, 3 та боғловчи МО.

93. Хюккель бўйича аллил радикали $\overset{\cdot}{C}H_2 = C H - \overset{\cdot}{C}H_2$ ва 3 углерод атомларининг эркин валентлик индекслари 1,02, 2 – чисиники эса 0,31 га тенг. Бунинг сабаби нима ва бундан қандай хулоса чиқади ?

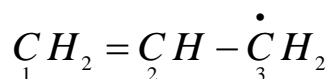
A. Аллил радикалида π - электрон зичлик текис тақсимланган; аллилга бошқа атом ёки радикални кўшилиш эҳтимоли 1 ва 3 углерод атомлари учун 2 атомга қараганда каттадир;

B. 1 ва 2 углерод атомлари орасида кўш боғ 2 ва 3 углерод атомлари орасида эса якка боғнинг ҳосил бўлиши; аллилга бошқа атом ёки радикални кўшилиш эҳтимоли 3 углерод атомида 1 ва 2 га қараганда каттадир;

C. π -электронларнинг делокализацияси; аллилга бошқа атом ёки радикалнинг кўшилиш эҳтимолияти; 1 ва 2 углерода атомларида учинчига қараганда каттадир;

D. Локалланган π -орбиталнинг ҳосил бўлиши; аллилга бошқа атом ёки радикалнинг кўшилиш эҳтимолияти 1 ва 3 углерод атомлари учун 2 атомга қараганда каттадир.

94. Хюккелга кўра аллил радикали углерод атомларида π -электрон зичлик қандай тақсимланган ва улар орасида ҳосил бўлган π -боғларнинг тартиби қандай ?



А. Углерод атомлари орасида π -электрон зичлик текис тақсимланган; 1 ва 2 ҳамда 2 ва 3 углерод атомлари орасида ҳосил бўлган π -боғларнинг тартиби бир хилдир;

В. π -электрон зичлик 1 ва 2 углерод атомлари орасида катта ва бир хил; 3 атомда йўқ; 1 ва 2 углерод атомлари орасидаги π -боғнинг тартиби бирга тенг, 2 ва 3 атомлар орасида π -боғ ҳосил бўлмайди;

С. π -электрон зичлик 1 углерод атомида 2 ва 3 га караганда катта; 1 ва 2 углерод атомлари орасида π -боғ ҳосил бўлади; 2 ва 3 атомлар орасида π -боғ ҳосил бўлмайди;

Д. π -электрон зичлик ҳамма углерод атомлари орасида текис тақсимланган; 1 ва 2 углерод атомлари орасида ҳосил бўлган π -боғнинг тартиби, 2 ва 3 орасидагига караганда катта.

95. Бутадиеннинг π -электронлари учун АОЧК усули билан тузилган МО ни ифодаловчи тўлқин функциясининг умумий кўринишини ёзинг. Бу функция неча марказли ?

А. $\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + c_3\kappa_3 + c_4\kappa_4$; 4 марказли;

В. $\psi = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 - c_3\kappa_3 - c_4\kappa_4$; 2 марказли;

С. $\psi = c_1\kappa_1 - c_2\kappa_2 - c_3\kappa_3 + c_4\kappa_4$; 2 марказли;

Д. $\psi = c_1\kappa_1 - c_2\kappa_2 + c_3\kappa_3 + c_4\kappa_4$; 3 марказли.

96. Хюккелга кўра бутадиенда нечта π -МО бор, улардаги электронлар сони, бу МО ларнинг нечтаси боғловчи, нечтаси бўшаштирувчи ?

А. 4 та π -МО, 4 та электрон, иккитаси боғловчи, иккитаси бўшаштирувчи;

В. 4 та π -МО бор, ҳар қайси орбиталда 2 тадан жами 8 та электрон бор, 4 та π -МО ҳам боғловчи, бўшаштирувчи орбитал йўқ;

С. 4 та π -МО бор, 4 та электрон, 4 таси боғловчи, бўшаштирувчи йўқ;

Д. 2 та π -МО бор, 4 та электрон, иккаласи ҳам боғловчи.

97. Бутадиен учун Хюккелга кўра қурилган π -МО нинг тўлқин функцияси иштирокидаги Шредингер тенгламасини ечганда Гамильтон операторининг нечта хусусий қиймати олинади ? Уларнинг нечтаси бир хил қийматлилиқ (вырожденный) бўлади ?

А. 4 та (E_1, E_2, E_3, E_4) хусусий қиймат; бир хил қийматлилик (вырожденный) ҳолатлар йўқ;

В. 4 та (E_1, E_2, E_3, E_4) хусусий қиймат; уларнинг иккитаси бир хил қийматлилик (вырожденный);

С. 4 та (E_1, E_2, E_3, E_4) хусусий қиймат; уларнинг учтаси бир хил қийматлилик (вырожденный);

Д. 4 та (E_1, E_2, E_3, E_4) хусусий қиймат; уларнинг ҳаммаси бир хил қийматлилик (вырожденный).

98. Бензол ва унинг ҳосилалари тўйинмаган характерга эга бўлишига қарамасдан бирикиш реакцияларида фаол эмаслигининг сабаби

А. Боғловчи электронлар секстетининг турғунлиги ва бўшаштирувчи электронларнинг йўқлиги бензолнинг кимёвий турғунлигини таъминлайди.

В. 6 та π -электрон 6 та π -МО га жойлашади ва шунинг учун ҳамма углерод атоми бир хил электрон булутига эга бўлади. Бу ҳодиса бензолнинг кимёвий турғунлигини таъминлайди;

С. Бензол молекуласи ясси ҳамма ССС боғлар ва ССН боғлар орасидаги бурчаклар 120° дан, бу эса гибрид ва p_z атом орбиталларининг бир-бирини максимал қоплаши учун оптимал шароит яратади. Бу ҳодиса унинг кимёвий турғунлигини таъминлайди;

Д. 6 та углерод атомининг 6 та p_z электронлари ҳалқа текислигига перпендикуляр жойлашиб, 6 та π -МО ни ҳосил қилади. Бу МО ларнинг ҳар бирида биттадан электрон жойлашган. Бу ҳодиса унинг кимёвий турғунлигини таъминлайди.

99. Бензол углерод атомлари орасидаги π -боғнинг тартиби ва атомларининг эркин валентлик индекси қандай?

А. Ҳамма углерод атомлари орасидаги π -боғларнинг тартиби бир хил, углерод атомларининг эркин валентлик индекси ҳам бир хил;

В. Молекулада учта π -боғ бор. π -боғлар ҳосил қилган углерод атомларида ҳосил қилмаганларига қараганда эркин валентлик индекси катта;

С. Ҳамма углерод атомлари орасидаги π -боғларнинг тартиби бир хил углерод атомларининг эркин валентлик индекси ҳар хил;

Д. Молекулада учта π -боғ бор; углерод атомларининг эркин валентлик индекси ҳар хил.

100. Бензол диамагнит киритувчанлигининг анизотропияси нима, у қайси йўналишда катта ва бунинг сабаби нима ?

А. Диамагнит киритувчанликнинг йўналишга боғлиқлиги, ҳалқа текислигига перпендикуляр йўналишда катта. π -электронлар айланма ток ҳосил қилади. Ток эса ҳалқа текислигига перпендикуляр йўналишда магнит майдони ҳосил қилади;

В. Диамагнит киритувчанликнинг йўналишга боғлиқлиги, ҳалқа текислигида ётган йўналишларда катта. π -электронлар айланма ток ҳосил қилади, ток эса ҳалқа текислиги бўйлаб йўналган магнит майдони ҳосил қилади;

С. Диамагнит киритувчанликнинг йўналишга боғлиқлиги, ҳалқа текислигига перпендикуляр йўналишда катта. π -электронлар айланма ток ҳосил қилади, ток эса ҳалқа текислиги бўйлаб йўналган магнит майдони ҳосил қилади;

Д. Диамагнит киритувчанликнинг йўналишга боғлиқ бўлмаслиги, ҳамма йўналишларда бир хил. π -электронлар айланма ток ҳосил қилади, унинг атрофида магнит майдони ҳосил бўлади.

Адабиётлар

1. Мелешина А.М. Курс квантовой механики для химиков. Высш. шк., 2-е изд., 1980, 215 с.
2. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985, 472 с.
3. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979.
4. Яцимирский К.Б., Яцимирский В.К. Химическая связь. Выща.шк., 1975, 304 с.
5. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: МГУ, 1991, 384 с.
6. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь, учеб. пособ., 2-е изд., Высш. шк., 1984, 295 с.
7. Цюликe Л. Квантовая химия. учеб. пособ., Мир, 1976, т.1, 512 с.
8. Матвеев А.Н. Атомная физика. М., Высш. шк., 1989, 439 с.
9. Сивухин Д.В. Обший курс физики. Учебное пособ. Наука, т.5, часть 1, 1986. 416 с.

10. Хошимов Ғ.Ҳ., Расулов Р.Я., Йўлдошов Н.Х. Квант механикаси асослари. Т., Ўқитувчи, 1995. 376 б.
11. Пардаев О.П. Квант механикасидан масалалар ечиш. Самарқанд, СамДУ, 1996.
12. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М., Высшая шк., 1997, 560 с.
13. Слэтер Дж. Электронная структура молекул М., Мир 1965, 588 с.
14. Сигал Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. Том 1 М. Мир 1980. 327 с.
15. Сигал Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. Том 11 М. Мир 1980. 327 с.
16. Нагакура С. и др. Введение в квантовую химию М., Мир 1982, 264 .
17. Давтян О.К. Квантовая химия М. Высшая школа. 1962. 782 с.
18. Грибов В.Д., Муштакова С.П. Квантовая химия М.: Гардарики, 1999. 387 с.
19. Веселов М.Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул М.: Физматлит, 1962, 217с.
20. Бродский А.И. Строение молекул и квантовая химия "Наукова Думка", Киев 1970. - 196 с.
21. Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии М.: Высшая школа 1989. – 303 с.
22. Блюменфельд Л.А., Кукушкин А.К. Курс квантовой химии и строения молекул МГУ 1980; 135 с.
23. Жидомиров Г.М., Багатурянц А.А. Прикладная квантовая химия М.; Химия 1979
24. Стрейтвизер Э Теория молекулярных орбит для химиков органиков М.; Мир 1972,
25. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей органической химии М. Мир 1972
26. МакВини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул М. Мир 1972, 382 с.
27. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул М 1989, 384 с.
28. Мультиановский В.В., Василевский А.С. Курс теоретической физике. Квантовая механика М. Просвещение 1991, 320 с.
29. Бродский А.И. Строение молекул и квантовая химия Киев.Наукова думка 1970, 196 с.
30. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика 2-изд., Л., Химия 1986, 228 с.
31. Грей Г. Электроны и химическая связь, М., Мир 1967, 235 с.
32. Пиментел Г., Спратли Р., Как квантовая механика объясняет химическую связь, М., Мир, 1973, 332 с.
33. Нагакура С., Накадзима Т и др. Введение в квантовую химию 1982. 264 с.
34. Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии 2004. 106 с.

35. Унгер Ф.Г. Квантовая механика и квантовая химия 2007. 240 с.

Мундарижа

| | | |
|--------|---|----|
| | Кириш | 3 |
| 1. | Квант механикасининг асослари | 8 |
| 1.1. | Квант механикасининг математик аппарати | |
| 1.1.1. | Оператор тушунчаси. Операторнинг хоссалари | |
| 1.1.2. | Чизикли ва ўзига қўшма (эрмит) операторлар | 9 |
| 1.1.3. | Операторнинг характеристик функциялари ва характеристик қийматлари | 12 |
| 1.1.4. | Операторларнинг характеристик функциялари ва характеристик қийматларининг хоссалари | 14 |

| | | |
|--------|---|----|
| 1.1.5. | Операторларни матрица шаклида ифодалаш. | 19 |
| 1.1.6. | Матрица шаклидаги операторларнинг хоссалари. | 20 |
| 1.1.7. | Оператор тенгламанинг матрица шакли. | 23 |
| 1.2. | Ҳолат функцияси. | 24 |
| 1.2.1. | де Бройл ғоялари | |
| 1.2.2. | Тўлқин заррача иккиёқламалик | 25 |
| 1.2.3. | де Бройл тўлқинларининг статистик эҳтимолият каби талқин қилиниши | 26 |
| 1.2.4. | Тўлқин функцияси | 32 |
| 1.2.5. | Тўлқин функциясининг хоссалари | 33 |
| 1.2.6. | Ўлчаш натижаларининг эҳтимолиятини ҳисоблаш | 34 |
| 1.2.7. | квант механикасининг асосий постулатлари | 36 |
| 1.2.8. | Ҳолатларнинг суперпозиция қоидаси (принципи) | 39 |
| 1.3. | Мувофиқлик қоидаси ва квант механикасининг операторлари. | 41 |
| 1.3.1. | Физикавий катталикларни квант механикасида ифодаланиши | |
| 1.3.2. | Кинетик энергиянинг оператори \hat{T} | 42 |
| 1.3.3. | Импульс моментининг оператори \hat{M} | 43 |
| 1.3.4. | Импульс моменти квадратининг оператори \hat{M}^2 | 44 |
| 1.3.5. | Заррачанинг гамилтон оператори (гамилтониан) | 44 |
| 1.3.6. | Заррачалар системасининг гамилтон оператори | 45 |
| 1.4 | Ноаниқликлар муносабати | 46 |
| 1.5. | Спиннинг оператори. | 53 |
| 1.5.1. | Электрон спини тўғрисида гипотеза | |
| 1.5.2. | Электрон спинининг математик баёни | 54 |
| 1.5.3. | Спиннинг операторлари ва функциялари | 56 |
| 1.5.4. | Спин-орбитал таъсирнинг моҳияти | 58 |
| 1.6. | Шредингер тенгламаси | 60 |
| 1.6.1. | Ҳолатнинг вақтга боғлиқ равишда ўзгариши | |
| 1.6.2. | Вақт бўйича ўзгармайдиган майдондаги заррачанинг тўлқин функцияси. стационар ҳолатлар учун шредингер тенгламаси. | 61 |
| 1.6.3. | Заррача учун эҳтимоллик тоқининг вектори. узлуксизлик теоремаси. | 63 |
| 1.6.4. | Потенциал “яшик”даги микрозаррачанинг ҳаракати | 65 |
| 1.7. | Водород атомининг квантмеханик назарияси. | 71 |
| 1.7.1. | Тўлқин тенгламаси. ўзгарувчиларни ажратиш | |
| 1.7.2. | Сферик хусусий функциялар | 73 |
| 1.7.3. | Атом орбиталлари | 75 |
| 1.7.4. | Водородга ўхшаш атомларнинг асосий ҳолати, энергияси | 77 |

| | |
|---|-----|
| ва электрон зичлигининг тақсимланиши | |
| 1.7.5. Водородга ўхшаш атомларнинг кўзгалган ҳолатлари | 82 |
| 1.8. Квант механикасининг ҳисоблаш усуллари ва уларни оддий атомлар учун қўллаш. | 88 |
| 1.8.1. Вариациялаш усули | |
| 1.8.2. Ритцнинг вариациялаш усули | 89 |
| 1.8.3. Кўзғалиш назарияси | 90 |
| 1.8.4. Гелий атоми. ғалаёнланиш назариясини гелий атомига қўллаш. Асосий ҳолат. | 92 |
| 1.8.5. Вариациялаш қондасини водородга ўхшаш атомлар учун қўллаш | 94 |
| 1.8.6. Экраниланиш | 96 |
| 1.8.7. Хартри-Фок усули (ўзига мувофиқлашган майдон усули) | 98 |
| 1.8.8. Электронлар корреляциясини ҳисобга олиш | 100 |
| 1.8.9. Гелий атомининг кўзгалган ҳолатлари. Азимутал квант сони бўйича вырождениени олиниши | 102 |
| 1.8.10. Энергетик сатҳларнинг ажралиши | 103 |
| 1.8.11. Алмашиш ҳисобига вырождени. тўлқин функциялари | 105 |
| 1.8.12. Электроннинг спинини ҳисобга олиш | 107 |
| 1.8.13. Паули қондаси (принципи) | 108 |
| 1.8.14. Кўп электронли атомлар. Кўп электронли атомларнинг тўлқин функциялари | 109 |
| 1.8.15. Элементлар даврий системаси | 111 |
| 2. Квант кимёси | 113 |
| 2.1.1. Молекула учун Шредингер тенгламаси | |
| 2.1.2. Борн-Оппенгеймер яқинлашуви | 116 |
| 2.2.1. Молекуляр орбиталлар усулининг асосий ғоялари | 119 |
| 2.2.2. Молекуляр орбиталларни (МО) атом орбиталларининг чизиқли комбинацияси (АОЧК) усулида тақрибий ифодалаш | 121 |
| 2.2.3. МО АОЧК усули билан H_2^+ молекуласининг энергияси ва тўлқин функциясини ҳисоблаш | 124 |
| 2.2.4. H_2^+ Молекуласининг асосий ҳолати. Потенциал эгрилик. Кимёвий боғ. | 132 |
| 2.2.5. H_2^+ Молекуласининг итаришиш ҳолати | 135 |
| 2.2.6. Ядролари бир хил бўлган икки атомли молекулаларнинг молекуляр орбиталлари | 136 |
| 2.3. Хюккелнинг молекуляр орбиталлар (ХМО) усули. | 143 |
| 2.3.1. Қўш боғли системалар учун Хюккел яқинлашуви | |
| 2.3.2. Атомдаги электрон зичлик | 146 |
| 2.3.3. Атомдаги зарядлар | 147 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 2.3.4. | Кимёвий боғнинг тартиби | 147 |
| 2.3.5. | Эркин валентлик индекси | 148 |
| 2.3.6. | Молекуляр диаграммалар | 149 |
| 2.3.7. | Хюккел усулини полиенларга татбиқ этиш | 150 |
| 2.3.8. | Бутадиен молекуласини ХМО усули билан ҳисоблаш | 155 |
| 2.3.9. | Хюккелнинг молекуляр орбиталлар усулини (ХМО) ароматик бирикмаларга қўллаш | 161 |
| 2.3.10. | ХМО усулида бензол молекуласи | 162 |
| 2.3.11. | Хюккелнинг $4n+2$ қонуниси ва бензол ҳалқасига эга бўлмаган ароматик бирикмалар | 168 |
| 2.3.12. | ХМО усули ёрдамида молекуланинг баъзи катталикларини ҳисоблаш | 170 |
| | Адабиётлар | 173 |
| | Мундарижа | 174 |