

BÖLÜM 27

ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR

Şimdiye kadar, bağımsız parçacık modelinin (BPM), Helyum atomunun öz durumlarının nitel olarak doğru ifade edilmesini sağladığını öğrendik. Peki lityum veya karbon gibi iki elektrondan fazla elektronu olan atomlarda durum nedir? Sonuçlarına bakılırsa, BPM, aslında helyumdaki duruma benzer biçimde atomik yapıyı gerçekçi olarak ortaya koyma yeteneğine sahiptir. Koordinatları, çekirdek merkezde ve N elektron, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ konumlarında olacak şekilde yerleştirerek işe başlayalım. Bu değişkenler cinsinden, çok atomlu Hamiltonyeni (atomik birimde) çabucak yazabiliriz:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2}_{\text{Kinetik Enerji}} \underbrace{- \sum_{j=1}^N \frac{Z}{\hat{\mathbf{r}}_j}}_{\text{Elektron-Çekirdek Çekimi}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}}_{\text{Elektron-Elektron İtişmesi}}$$

Böylece Hamiltonyen, iki elektronlu durumdaki gibi aynı üç enerji bileşenine sahiptir. Ancak elektron sayısının çokluğu matematiği daha karmaşık hâle getirir. Eskisi gibi, elektron-elektron itişmesini ihmal edersek Hamiltonyen'in ayrılabilir yapıldığını belirtelim:

$$\hat{H}_{NI} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z}{\hat{\mathbf{r}}_j} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{\hat{\mathbf{r}}_j} \right) \equiv \sum_{j=1}^N \hat{h}_j$$

Burada; bağımsız $\hat{h}_j$ Hamiltonyen'lerin her biri, $+Z$ yüklü çekirdek alanındaki tek bir elektronu tanımlar. Ayrılabilir Hamiltonyenler ile olan deneyimlerimize göre bu Hamiltonyenin öz durumlarını, bağımsız elektron enerjilerinin toplamı olarak verilen enerjilerle olan çarpımlar şeklinde hemen yazabiliriz:

Burada (1), $(\mathbf{r}_1, \sigma_1)$ için kısaltmadır ve $k_i \equiv \{n_i, l_i, m_i, s_i\}$, hidrojen atomunun öz durumu için bütün kuantum sayılarını belirtir. Elbette, bu öz durumlarla ilgili bir sorunumuz vardır: antisimetrik değildirler. Helyum atomu için bu problemi, iki dejenere çarpım hâlinin bir antisimetrik kombinasyonunu oluşturarak çözeriz:

$$\Psi = \psi_{k_1}(1)\psi_{k_2}(2)\psi_{k_3}(3)\dots\psi_{k_N}(N) \quad E = E_{k_1} + E_{k_2} + E_{k_3} + \dots + E_{k_N}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s\alpha}(1)\psi_{1s\beta}(2) - \psi_{1s\alpha}(2)\psi_{1s\beta}(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s\alpha}(1) & \psi_{1s\alpha}(2) \\ \psi_{1s\beta}(1) & \psi_{1s\beta}(2) \end{vmatrix}$$

Sağ tarafta, bu antisimetrik çarpımın, 2×2 matris determinanı şeklinde yazılabileceğini de belirtelim. Sonuçlarına göre, **Slater Determinantı** olarak adlandırılan N×N determinantını hesaplayarak antisimetrik durumda N parçacık oluşturmak için bu fikri geliştirmek basittir:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_3}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \psi_{k_3}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \psi_{k_1}(3) & \psi_{k_2}(3) & \psi_{k_3}(3) & \dots & \psi_{k_N}(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \psi_{k_3}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix}$$

Tahmin edebileceğiniz gibi, Slater determinantları içeren integralleri hesaplamak için gereken matematiksel işlemler oldukça zordur. Bu sebeple en önemlisi, gereksiz matematikten kaçınacak şekilde bu hâllerle ilgili bazı şeylerin farkında olmamızdır:

- **Slater determinantı, tekli çubuk diyagramına karşılık gelir.** Bunu bir örnekle göstermek kolaydır:

$$\begin{array}{c} 2p_x \uparrow \\ 2s \uparrow \\ 1s \uparrow \downarrow \end{array} \Rightarrow \Psi(1,2,3,4) = \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) & 2p_x\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) & 2p_x\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) & 2p_x\alpha(3) \\ 1s\alpha(4) & 1s\beta(4) & 2s\alpha(4) & 2p_x\alpha(4) \end{vmatrix}$$

Açıkça görüldüğü gibi bu fikir, çubuk diyagramlı determinantla ilişkilendirecek şekilde genişletilebilir. Ayrıca, helyumun uyarılmış düzeyleri için (uzay)×(spin) çarpımları şeklinde çubuk diyagramlarını yazmadaki problemi ve belirli hâlleri ayırt etmek için doğrusal kombinasyon yapma zorunda olduğumuzu hatırlayalım. Çubuk diyagramlar ile Slater determinantlar birbirine tam karşılık geldiğinden aynı sorun burada da ortaya çıkar: **Slater determinantları bazen (uzay)×(spin) çarpımları şeklinde gösterilmeyebilir.** Bunun yerine Slater determinantların doğrusal kombinasyonları kullanılmalıdır. Bu

durum genellikle, helyumun $1s\uparrow 2s\downarrow$ konfigürasyonunda veya karbonun $..2p_x\uparrow 2p_y\downarrow$ konfigürasyonunda olduğu gibi sadece çiftleşmemiş elektronu bulunan sistemlerde gözlenir.

- **Slater determinanı, herhangi iki elektronun değişimine bağlı olarak antisimetriktir.** Bir matris alıp iki satırı birbiriyle değiştirirsek determinanın işaretinin değiştiğini hatırlayalım. Böylece örneğin, yukarıdaki (1) ve (2)'nin birbiriyle yer değişiminden aşağıdaki sonuç elde edilir:

$$\Psi(2,1,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \psi_{k_3}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_3}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(3) & \psi_{k_2}(3) & \psi_{k_3}(3) & \dots & \psi_{k_N}(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \psi_{k_3}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix}$$

$$\xrightarrow{\text{1. ve 2. satırlar yer değiştirir}} -\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_3}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \psi_{k_3}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \psi_{k_1}(3) & \psi_{k_2}(3) & \psi_{k_3}(3) & \dots & \psi_{k_N}(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \psi_{k_3}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix} = -\Psi(1,2,\dots,N)$$

Benzer bir durum, herhangi bir indis çiftine uygulanır ve Slater determinanı, bir $i \leftrightarrow j$ değişimi etkisiyle antisimetrik olur.

- **Aynı orbital iki defa yer alırsa determinant sıfır olur.** Bir matris alıp iki sütunu birbiriyle değiştirirsek determinanın yine işaret değiştireceğini hatırlayalım. Yukarıdaki determinanatta $k_1 = k_3$ olduğu farz edilirse:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_1}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \psi_{k_1}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \psi_{k_1}(3) & \psi_{k_2}(3) & \psi_{k_1}(3) & \dots & \psi_{k_N}(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \psi_{k_1}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix}$$

1. ve 3. sütunlar yer değiştirir $\rightarrow -\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_1}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \psi_{k_1}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \psi_{k_1}(3) & \psi_{k_2}(3) & \psi_{k_1}(3) & \dots & \psi_{k_N}(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \psi_{k_1}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix} = -\Psi(1,2,\dots,N)$

Bir sayının ters işaretli sayıya eşit olması ancak sayının sıfır olmasıyla mümkündür. Böylece antisimetrinin uygulanmasında determinant, Pauli Dışlama İlkesinin de uygulanmasını sağlar. Slater determinantları, bizi lise kimyasında öğrendiğimiz Aufbau İlkesine götürür: aynı kuantum sayısına sahip iki elektronu aynı orbitale yerleştirilemediğinden elektronları ilâve etmek suretiyle önce düşük enerjili orbitaller ve sırasıyla daha yüksek enerjili orbitaller doldurulur: $1s\uparrow, 1s\downarrow, 2s\uparrow, 2s\downarrow, \dots$ Bu doldurma şekli, elektron spininin $-1/2$ olduğu gerçeğinin sonucunda dalga fonksiyonlarının antisimetrik olmasıyla belirlenir. Sonuçlara göre bütün yarım tamsayılı spin parçacıkları (fermion), antisimetrik dalga fonksiyonlarına ve bütün tamsayılı spin parçacıkları (bozon), simetrik dalga fonksiyonlarına sahiptir. Elektronlar, Fermiyonlar yerine Bozonlar olsaydı yaşam nasıl farklı olurdu hayal edin!

- ψ_{k_i} orbitalleri normalize ise ψ normalizedir ve iki determinant, herhangi bir tek orbitalde farklıysa birbiriyle ortogondur. Bu iki gerçeğin ispatlanması oldukça yorucudur ancak pratikte kullanışlıdır.
- Slater determinantının etkileşmeme enerjisi, orbitalin oluşturulma enerjisidir. Tıpkı helyum için olduğu gibi antisimetrik dalga fonksiyonu, dejenere etkileşmeyen öz durumların doğrusal bir kombinasyonudur:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} (\psi_{k_1}(1)\psi_{k_2}(2)\psi_{k_3}(3)\dots\psi_{k_N}(N) - \psi_{k_1}(2)\psi_{k_2}(1)\psi_{k_3}(3)\dots\psi_{k_N}(N) \\ + \psi_{k_1}(3)\psi_{k_2}(1)\psi_{k_3}(2)\dots\psi_{k_N}(N) - \psi_{k_1}(1)\psi_{k_2}(3)\psi_{k_3}(2)\dots\psi_{k_N}(N) \dots)$$

Böylece determinantın kendisi, toplamda yer alan her durumdaki aynı öz duruma sahip etkileşmeyen Hamiltonyenin öz durumudur.

$$E_{\Psi} = E_{k_1} + E_{k_2} + E_{k_3} + \dots + E_{k_N}$$

Bu noktada bağımsız parçacık modelinin sadece yarısını tamamladık. Elimizde etkileşmeyen enerji var; geriye kalan işlem ise ortalama enerjinin hesaplanmasıdır. Bunu hesaplamak için, sağda Slater determinantı, ortada Hamiltonyen (bütün etkileşim terimleri dâhil) ve solda Slater determinantı içeren 2N boyutlu integralin çözümüne ihtiyacımız vardır. Bunun muhasebesini tutmak oldukça yorucudur ancak en genel durum için çalışılabilir. Sonuçta enerji, bizim aşına olduğumuz iki terime bölünür:

$$\langle \hat{H} \rangle = \underbrace{\sum_{i=1}^N E_i}_{\text{Etkileşmeme Enerjisi}} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \bar{J}_{ij} - \bar{K}_{ij}}_{\text{Ortalama İtişme}}$$

$$\bar{J}_{ij} \equiv \iint \psi_{k_i}^*(1)\psi_{k_j}^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{k_i}(1)\psi_{k_j}(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

$$\bar{K}_{ij} \equiv \iint \psi_{k_i}^*(1)\psi_{k_j}^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{k_i}(2)\psi_{k_j}(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

Bu enerji ifadesi güzel bir önermeye sahiptir: Her orbital çiftinin karşılıklı itişmesinden olduğu kadar (ikinci terim) çekirdekle her orbitaldeki elektronun etkileşmesinden (birinci terim) kaynaklanan bir enerji katkısı vardır. İtişme, (1) ve (2) değişimi yaptığımız her durumda negatif işaretli sonuca götüren Slater determinantının antisimetrikliğinden dolayı karakteristik “Coulomb **eksi** Değişim” şeklindedir. Örneğin; determinanı, çarpım fonksiyonları cinsinden genişlettiğimizde aşağıdaki gibi bir terime ulaşırız:

$$X \equiv \psi_{k_1}(1)\psi_{k_2}(2)\psi_{k_3}(?)\dots\psi_{k_N}(?)$$

Eksi işaretli 1↔2 terimine özdeş terime ulaşırız:

$$Y \equiv \psi_{k_1}(2)\psi_{k_2}(1)\psi_{k_3}(?)\dots\psi_{k_N}(?)$$

Ortalama itişmeyi hesapladığımızda

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \approx \iint (X - Y \dots) \frac{1}{r_{12}} (X - Y \dots) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots$$

sonucuna varırız.

+XX ve +YY terimleri Coulomb integrallerini ve zıt – XX ve –YY terimleri değişim integrallerini verir. Tanımlanan şekilde Coulomb ve değişim terimlerinin her ikisinin de pozitif olduğunu belirtelim. Böylece değişim integrali, bir Slater determinantında itişme enerjisini daima azaltır. Bu tartışmalar, yukarıdaki enerji ifadesinin doğruluğunu onaylamaz, sadece bu ifadenin makul olduğu konusunda genel bir yargıya varmamızı sağlar. Ortalama enerjinin türetilmesi gerçekte oldukça vakit alıcıdır ve farklı permütasyonlarda (örneğin; 4↔2↔3 ...e karşı 1↔2↔4) dikkatli bir muhasebe gerektirir. Bu tür bilgileri detaylı araştırmak isterseniz, bu konuda çok detaylı malzemenin yer aldığı Bölüm 5.73'e bakmanız önerilir.

Her durumda zamanımızın çoğunu, genel bir determinantta ortalama enerji ifadesinin nasıl türetilceğinin ayrıntıları hakkında endişenecek birşeyin olmadığı düşüncesiyle harcarız. Genel olarak yapmak istediğimiz şey, tekrar türetmeler yapmak yerine ilgilenilen ifadelerin hesaplanması için hangi formülleri kullanacağımızdır. Bu sonuca ulaşmak için yukarıda bahsedilen Coulomb ve değişim integrallerinin, spin değişkenleriyle önemsizce yapılan integrasyonu kapsadığını belirtelim. Temel olarak, 1.elektron (2.elektron) için sol ve sağ fonksiyonlar aynı spine sahipse σ_1 ve (σ_2) göre integral sonucu biri verir aksi takdirde sıfır dır. Coulomb integrali için sol ve sağ fonksiyonlar aynı ise spin integrasyonu daima 1 verir. Biz spin integrasyonu ile başa çıkabiliriz:

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Burada; i. ve benzer şekilde j. orbitaller için bütün uzaysal kuantum sayılarını göstermek üzere $i \equiv \{n_i, m_i, l_i\}$ kısa gösterimini kullanırız. Değişim integrallerinde sol ve sağ fonksiyonlar farklıdır. Bu sebeple değişim integrali, sadece i. ve j. orbital aynı spin kısmına sahipse sıfırdan farklıdır:

$$K_{ij} = \begin{cases} \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(2) \psi_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 & \text{if } s_i = s_j \\ 0 & \text{Aksi takdirde} \end{cases}$$

Pratikte (örneğin bir problemde), bağımsız parçacık enerjisi için genel bir ifadeyle başlamak ve sonra, uzay-spin integralleri $\tilde{J}$ ve $\tilde{K}$ dan ziyade sadece uzaysal J ve K integrallerini içeren bir sonuç ifadesini elde edecek şekilde spin kısmı integrasyona tâbi tutulur. Örneğin; lityumun $1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow$ konfigürasyonu ile ilgilendiğimizi düşünelim. Enerji:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_{i=1}^N E_i + \sum_{i < j}^N \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij} \\ &= E_{1s} + E_{1s} + E_{2s} + \tilde{J}_{1s\alpha; 1s\beta} - \tilde{K}_{1s\alpha; 1s\beta} + \tilde{J}_{1s\alpha; 2s\alpha} - \tilde{K}_{1s\alpha; 2s\alpha} + \tilde{J}_{1s\beta; 2s\alpha} - \tilde{K}_{1s\beta; 2s\alpha} \\ &= 2E_{1s} + E_{2s} + J_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} \end{aligned}$$

ifadesiyle verilir.

Böylece uzay integrasyonu için uzay-spin integrasyonundan hareketle 2 faktörüne sahip sonuç elde ettik fakat formül hâlâ daha önce gördüğümüz ifadeyle benzer görünüyor.

Bağımsız parçacık enerji ifadesi oldukça etkilidir: Coulomb ve değişim integrallerini yazar yazmaz atomik iyonlaşma enerjisi ve uyarma enerjisi gibi parametrelerin kabaca tahmin edilmesine imkân sağlar. Bağımsız parçacık enerjisi, başka bir lise kimyası etkisinin kesin açıklamasını verir: perdeleme. Bildiğimiz gibi hidrojen atomu için 2s ve 2p, dejenere orbitaller iken orbitalleri doldurma düzenine göre dejenere değildir. Önce 2s, sonra 2p dolar. Bildiğiniz gibi bu durum fiziksel olarak, 2s orbitalinin 2p'ye göre daha büyük etkin çekirdek yüküne maruz kalmasından kaynaklanır. Çünkü 2p orbitali, 1s orbitali tarafından daha az perdelenir. BPM, bu sonucu açıklamak için en basit yoldur. Lityumun $1s\uparrow 1s\downarrow 2p_x\uparrow$ konfigürasyonuna bakarsak ve yukarıda $1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow$ konfigürasyonu için yaptığımız aynı türetmeleri yapacak olursak aşağıdaki ifadeyi elde ederiz:

$$\langle \hat{H} \rangle = 2E_{1s} + E_{2p_x} + J_{1s1s} + 2J_{1s2p_x} - K_{1s2p_x}$$

$1s\uparrow 1s\downarrow 2p_x\uparrow$ ile $1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow$ arasındaki farktan

$$\begin{aligned}
\Delta E = E_{1s^2 2p} - E_{1s^2 2s} &= \cancel{2E_{1s}} + \cancel{E_{2p_x}} + \cancel{J_{1s1s}} + 2J_{1s2p_x} - K_{1s2p_x} - \\
&\quad \left(\cancel{2E_{1s}} + \cancel{E_{2s}} + \cancel{J_{1s1s}} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} \right) \\
&= 2J_{1s2p_x} - 2J_{1s2s} + K_{1s2s} - K_{1s2p_x} \neq 0
\end{aligned}$$

Ifadesine ulaşılır.

Sonuç olarak, elektronlar etkileşmiyorsa, $1s\uparrow 1s\downarrow 2p_x\uparrow$ ile $1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow$ aynı enerjiyi verirken ortalama etkileşimi dikkate aldığımızda farklı enerjileri verirler. Ayrıca, yukarıdaki ifadeden, bir tarafta 1s ve 2p orbitalleri ile diğer tarafta 1s ve 2s orbitalleri arasında etkileşimlerin olduğu açıktır. Perdelemeye ilgili fiziksel yorumlamayı kullanarak 1s ve 2s orbitallerinin birbirini, 1s ve 2p orbitallerinden daha az ittiğini ve bunun da $1s\uparrow 1s\downarrow 2p_x\uparrow$ konfigürasyonuna göre $1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow$ konfigürasyonunu daha kesin bir kararlığa götürdüğünü söyleyebiliriz. Bu fikri daha detaylı olarak, problemler üzerinde tartışacağız.