

*Əlyazması hüququnda*

**ALI TAWFIK MAHMOOD MOHAMMED**

**(CDS)N NANOKLASTERLƏRİNİN XASSƏLƏRİNİN  
TƏDQIQINDƏ SLEYTER ATOM ORBİTALLI ÖRTMƏ  
İNTEQRALLARININ TƏTBİQLƏRİ**

**2206.01 – Molekulyar fizika**

Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKİ – 2015**

İş Bakı Dövlət Universitetinin “Nanomaterialların kimyəvi fizikası” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbərlər:** **M.Ə.Ramazanov**  
**Fizika üzrə elmlər doktoru,**  
**professor**

**F.H.Paşayev**  
**Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi,**  
**dosent**

**Rəsmi opponətlər:** **T.O.Bağirov**  
**Fizika üzrə elmlər doktoru**

**H.İ.Hüseynov**  
**Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi,**  
**dosent**

**Aparıcı təşkilat:** AMEA Radiasiya Problemləri  
İnstitutu (“Polimer və elektroaktiv  
kompozit materialların radiasiya  
fizikası” laboratoriyası)

Dissertasiyanın müdafiəsi 21\_\_05\_\_2015-ci il\_\_ Bakı  
Dövlət Universiteti nəzdində fəaliyyət göstərən D.02.012  
Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 1148, Bakı şəhəri, Z.Xəlilov küç. 23, BDU-nun  
əsas korpusu, 437 saylı auditoriya

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi Kitabxana-  
sında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “\_\_” \_\_\_\_\_2015-ci il tarixdə göndərilmişdir.

**D.02.012 Dissertasiya**  
**Şurasının Elmi katibi**

**f.r.e.n., dos. Rəcəbov M.R.**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Çoxelektronlu sistemlərin bəzi parametrlərinin təcrübi təyini zamanı müəyyən çətinliklər yaranır. Ona görə də həmin kəmiyyətlərin kvant mexanikası metodları ilə nəzəri öyrənilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır. Sistemin dalğa funksiyası və fiziki kəmiyyətə qarşı qoyulan operator məlum olduqda kəmiyyətin orta qiyməti hesablanı bilər. Belə hesablamalar asılı olmayan elektronlar modelinə əsasən aparılır. Bu modelə əsasən  $N$  elektronlu sistemin antisimetriya şərtini və Pauli prinsipini ödəyən dalğa funksiyası Sleyter determinantı şəklindədir. Determinant dalğa funksiyası bielektronlu dalğa funksiyaları olan molekulyar orbitallardan istifadə etməklə qurulur. Molekulyar orbitallar çoxelektronlu sistemə daxil olan atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılır. Xətti kombinasiya əmsalları naməlum kəmiyyətlərdir. Onlar, molekullar üçün Xarti-Fok-Rutan (XFR) tənlikləri və molekulyar orbitallar metodunun xətti tənliklər sistemi həll olunaraq tapıla bilər.

Atom orbitalları kimi hal-hazırda əsasən eksponensial xarakterli Gauss və Sleyter atom orbitallarından (SAO) istifadə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, SAO ikiatomlu molekullar halında yaxşı nəticələr verir. Bu funksiyalar həm də valent zonada elektronun halını daha yaxşı təsvir edir. Molekulyar orbitallar metodunun bir sıra yarımempirik variantlarında valent elektronları yaxınlaşmasından istifadə olunur və molekulyar orbitallar valent atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılır. Ona görə də XFR metodu ilə ikiatomlu molekulların və yarımempirik metodlarla nanosistemlərin elektron quruluşunu tədqiq edərkən Sleyter funksiyalarından istifadə oluna bilər.

Çoxelektron sistemlərin həm XFR, həm də yarımempirik metodlarla tədqiqi zamanı SAO daxil olan çoxmərkəzli matris elementləri yaranır. Bunlar içərisində örtmə matris elementləri – örtmə inteqralları xüsusi yer tutur. XFR tənliklərinə daxil olan çoxmərkəzli matris elementlərinin əksəriyyəti, eləcə də yarımempirik metodlarda effektiv Hamilton operatorunun matris elementləri örtmə inteqralları ilə ifadə olunurlar. Bu baxımdan çoxelektronlu sistemin

elektron quruluşunun Sleyter funksiyaları bazisində örtmə inteqrallarından istifadə etməklə tədqiq olunması molekulyar funksiyasının aktual problemlərindəndir.

**Dissertasiya işinin məqsədi.** Çoxelektronlu sistemlərin elektron quruluşunun Sleyter funksiyaları bazisində tədqiq etmək, belə tədqiqatlarda Sleyter atom orbitalları örtmə inteqrallarının rolunu araşdırmaqdır.

Göstərilən məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

1. Tədqiqat obyektini kimi seçilmiş çoxelektronlu sistemlərə daxil olan atomların bazis SAO-ın analitik ifadələrini müəyyən etmək;
2. Molekulyar koordinat sistemində ikimərkəzli örtmə inteqralları üçün ümumi analitik ifadə almaq və bu ifadə əsasında hesablamalar aparmaq üçün kvant ədədlərinin istənilən mümkün qiymətlərində yararlı olan kompüter proqramları hazırlamaq;
3. Molekullarda elektronların kinetik enerjisi, elektronların nüvələrlə və elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjilərini hesablamaq;
4. İkiatomlu molekulların potensial funksiyalarını müəyyən etmək;
5. Nanosistemlərin ( $C_6H_6O_6$ ,  $Au_{16}$ ,  $(CdS)_9$ ) elektron quruluşunu Sleyter funksiyaları bazisində tədqiq etmək.

Tədqiqat obyektini olaraq  $BH$ ,  $NH$ ,  $AlH$ ,  $PH$ ,  $ClH$ ,  $LiH^+$ ,  $BeH$ ,  $CH$ ,  $C_6OH_6$ ,  $C_6H_6O_{10}$  molekulları,  $Au_{16}$  və  $(CdS)_9$  nanoquruluşları seçilmişdir.

### Elmi yenilik:

1. Göstərilmişdir ki, XFR metodunda və yarımempirik metodlarda meydana çıxan matris elementlərini örtmə inteqralları ilə ifadə etməklə hesablamaq olar;
2. Koordinat sistemlərinin Eyer bucaqları qədər fırlanması zamanı həqiqi SAO-ın çevrilməsi düsturları tətbiq etməklə örtmə inteqrallarını  $A_n(p)$  və  $B_n(\beta)$  molekulyar köməkçi funksiyalar ilə ifadə etmək olar.
3. Molekulların müxtəlif xassələrinin Sleyter atom orbitalı örtmə inteqrallarından istifadə etməklə tədqiq etmək olar;

4. Göstərilmişdir ki, nanosistemlərin elektron quruluşu Sleyter funksiyaları bazisində valent elektronları yaxınlaşmasında tədqiq oluna bilər.

**Dissertasiya işinin praktik əhəmiyyəti.** Çoxlu sayda kompüter hesablamaları ilə müəyyən edilmişdir ki, örtmə inteqralları üçün alınmış analitik ifadə kvant ədədlərinin istənilən mümkün qiymətlərində yararlıdır. Bu ifadədən istifadə etməklə XFR metodu və yarımempirik metodlarla hesablamalar aparmaq və çoxelektronlu sistemin dalğa funksiyasını tapmaq olar. Bu da sistemin orbital enerjilərini, tam elektron enerjisini, ionlaşma potensialını, atomların effektiv yüklərini hesablamağa, elektrik, optik və mexaniki xassələrini tədqiq etməyə imkan verir.

#### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar**

1. Sleyter atom orbitallı örtmə inteqrallarının kompüter hesablamaları üçün əlverişli olan analitik ifadəsinin alınması;
2. Molekulyar köməkçi funksiyalar üçün analitik və rekurrent ifadələrin alınması;
3. Qapalı və açıq elektron təbəqəli molekularda elektronların kinetik enerjisi, elektronların nüvələrlə və elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjiləri üçün analitik ifadələrin alınması;
4. Bəzi ikiatomlu molekulalar üçün Sleyter funksiyaları bazisində XFR metodu ilə hesablamaların nəticələri;
5. Bəzi ikiatomlu molekulalar üçün potensial funksiyasının analitik ifadələri;
6. Sleyter funksiyaları bazisində fenol və ozonlaşmış fenol molekulları üçün valent elektronları yaxınlaşmasında kompüter hesablamalarının nəticələri;
7. Sleyter funksiyaları bazisində  $Au_{16}$  və  $(CdS)_9$  nanoquruluşları üçün valent elektronları yaxınlaşmasında kompüter hesablamalarının nəticələri.

**Dissertasiya işinin aprobasiyası.** Dissertasiya işində alınmış nəticələr aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə olunmuşdur:

1. Ümummilli liderimiz Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş Gənc tədqiqatçıların «Fizika və Astronomiya problemləri» Respublika Elmi Konfransının materialları (15 may 2010-cu il) . Bakı - 2010.

2. Gənc tədqiqatçıların «Fizika və Astronomiya problemləri» Respublika Elmi Konfransının materialları (20 may 2011-ci il) . Bakı - 2011.

3. «Fizikanın aktual problemləri» VII Respublika Elmi Konfransının materialları (26 noyabr 2012-ci il) . Bakı – 2012.

4. Azərbaycan xalqının Ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı, 17-21 aprel 2013, Bakı.

5. Akademik B.M.Əsgərovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş «Fizikanın aktual problemləri» Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları (6 dekabr 2013-cü il). Bakı.

6. “Nanomaterialların kimyəvi fizikası” kafedrasının və fizika fakültəsinin elmi seminarlarında.

**Publikasiya.** Dissertasiya işi müxtəlif nəşrlərdə çap olunmuş 5 məqalə və 5 elmi konfrans materiallarında tam əksini tapmışdır.

#### **Dissertasiyanın həcmi və quruluşu.**

Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Dissertasiya 121 səhifə kompüter mətnindən, 9 şəkildən, 14 cədvəldən və 139 adda elmi ədəbiyyatın bibliografik siyahısından ibarətdir.

**Girişdə** mövzunun aktuallığı, işin məqsədi, qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün həll edilməsi tələb olunan məsələlər şərh olunmuş, tədqiqat obyektini kimi seçilmiş molekulalar və nanoquruluşlar sadalanmış, alınmış nəticələrin elmi yeniliyi və praktik əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas elmi və praktiki müddəalar, dissertasiyanın materiallarının aprobasiyası və publikasiyası, eləcə də ayrı-ayrı fəsillərin qısa məzmununu barədə məlumat verilmişdir.

**Birinci fəsilə** Sleyter atom orbitallarının xassələri şərh olunmuş, XFR və molekulyar orbitallar (MO) metodlarının ümumi prinsipləri verilmişdir. Çox elektronlu sistemlərin müxtəlif xassələrinin təcrübi təyini zamanı bəzi çətinliklər yaranır. Belə çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün həmin kəmiyyətlərin kvant mexanikası metodları ilə nəzəri hesablanması zərurəti yaranır. Hər hansı fiziki kəmiyyətin orta qiymətini hesablamaq üçün kəmiyyətə qarşı qoyulan operator və sistemin dalğa funksiyası məlum olmalıdır.

Hal-hazırda kvant mexaniki metodların əksəriyyəti asılı olmayan elektronlar modeli əsasında aparılır. Bu modelə əsasən N elektronlu sistemin dalğa funksiyası ayrı-ayrı elektronların dalğa funksiyalarının hasilı şəklində axtarılır. Lakin bu funksiya elektron sisteminin antisimetriya şərtini və Pauli prinsipini ödəmir. Ona görə də Fok antisimetriya şərti və Pauli prinsipini ödəyən dalğa funksiyasını determinant şəklində axtarmağı təklif etmişdir. Determinantın hər bir elementi birelektronlu dalğa funksiyalarıdır. Birelektronlu dalğa funksiyaları elektronun fəza koordinatından asılı  $U_i(\vec{r})$  funksiyaları ilə elektronun spin koordinatından asılı  $U_i(\sigma)$  hasilı şəklində göstərilir.  $U_i$ -lərə çox vaxt molekulyar orbital da deyirlər. Molekulyar orbitaların axtarılmasının müxtəlif üsulları mövcuddur.  $U_i(\vec{r})$  funksiyaları Xartri-Fok tənliklərinin həllindən tapıla bilər. Lakin bu zaman  $U_i$ -lər üçün ədədi qiymətlər alınır. Bu da müəyyən xarakteristikaları analitik hesablayarkən çətinliklər yaradır. Ona görə də 1951-ci ildə Rutan molekulyar orbitaları sistemdəki atomların atom orbitalarının xətti kombinasiyası şəklində axtarmağı təklif etdi.

$$U_i = \sum_q C_{q_i} \chi_q \quad (1)$$

Burada  $\chi_q$  atom orbitalarıdır və hesab olunur ki onların analitik ifadəsi məlumdur.  $C_{q_i}$  naməlum əmsallarıdır. Bu əmsalların qiymətləri həm XFR tənliklərinin, həm MO metodunun tənliklərinin həllindən tapıla bilər.

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{q_i} = 0 \quad (2)$$

$$\sum_{q=1}^m (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{q_i} = 0 \quad (3)$$

Bu tənliklərdə  $F_{pq}$  Fok operatorunun matris elementləridir.  $\varepsilon_i$   $i$ -ci molekulyar orbitaldakı elektronun enerjisi,  $H_{pq}$ -effektiv Hamilton operatorunun matris elementləri,  $S_{pq}$  isə örtmə inteqrallarıdır. Göründüyü kimi hər iki üsulla hesablamalar aparmaq üçün örtmə inteqrallarının analitik ifadələri məlum olmalıdır. XFR tənlikləri  $C_{q_i}$  əmsallarına nəzərən qeyri-xətti bircinsli tənliklər sistemidir. Belə

tənliklər öz-özünə qərarlaşmış sahə metodu ilə həll olunur. MO metodunun tənlikləri isə  $C_{q_i}$  əmsallarına nəzərən xətti tənliklər sistemidir. Hər iki tənliklər sistemi həll olunaraq  $C_{q_i}$  əmsallarının qiymətləri və  $\varepsilon_i$  kəmiyyətləri tapıla bilər. Belə hesablamaları aparmaq üçün  $\chi_q$  atom orbitalarının analitik ifadəsi məlum olmalıdır. Hal-hazırda çoxelektronlu sistemlərin kvant mexaniki hesablamaları zamanı atom orbitaları kimi eksponensial tipli funksiyalardan istifadə edilir. Belə funksiyalar olaraq Gauss funksiyaları və yaxud Sleyter funksiyalarını götürmək olar. Hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, eyni bir dəqiqlik almaq üçün tələb olunan Gauss funksiyalarının sayı həmin dəqiqliyi almaq üçün lazım olan Sleyter funksiyalarının sayından dəfələrlə çoxdur. Ona görə də son zamanlar hesablamalar əsasən Sleyter funksiyaları ilə aparılır. Bu funksiyalar aşağıdakı kimidir:

$$\chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \begin{cases} Y_{lm}(\theta\varphi) \\ S_{lm}(\theta\varphi) \end{cases} \quad (4)$$

Burada  $Y_{lm}(\theta\varphi)$  və  $S_{lm}(\theta\varphi)$  kompleks və həqiqi sferik funksiyalardır,  $\xi$  - eksponensial parametrdir. Onun qiyməti Sleyter tərəfindən müəyyən olunmuş qaydalar əsasında və ya ədəbiyyatda məlum olan digər üsullarla tapıla bilər. Dissertasiya işində  $\xi$ -ni hesablamaq üçün aşağıdakı ifadədən istifadə olunmuşdur:

$$\gamma_i = \sum_{j \neq i}^N \left\{ 1 + \left[ \frac{3n_j^2 - l_j(l_j + 1)}{3n_i^2 - l_i(l_i + 1)} \right]^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} \quad (5)$$

$$\xi = \frac{Z - \gamma}{n} \quad (6)$$

Burada  $n_i$  və  $l_i$  baxılan elektronun,  $n_j$  və  $l_j$  isə digər elektronların baş və orbital kvant ədədləridir.

Birinci fəsilə həm də SAO-ı daxil olan molekulyar inteqralların hesablanması üsullarının ədəbiyyat xülasəsi verilmişdir.

**İkinci fəsilə** Sleyter atom orbitalı örtmə inteqrallarının hesablanması məsələsinə baxılmışdır. Qeyd etdiyimiz kimi həm XFR

metodu, həm də MO metodu ilə hesablamalarda örtmə inteqralları mühüm rol oynayır. Örtmə inteqralları digər molekulyar inteqrallarının hesablamasında da çox mühüm əhəmiyyət daşıyır. Belə ki, kinetik enerji inteqralları və nüvəyə cazibə inteqralları örtmə inteqrallarının sırası şəklində ifadə olunur. İki-, üç- və dörd- mərkəzli ikielektronlu inteqralları da örtmə inteqrallarından istifadə etməklə hesablamaq olur. Bu məqsədlə Sleyter funksiyalarının köçürülmə düsturundan istifadə olunur. Onda çoxmərkəzli ikielektronlu inteqralları daha sadə birmərkəzli inteqralların sırası şəklində ifadə etmək olur. Sıranın əmsalları örtmə inteqrallarıdır.

Qeyd edək ki, örtmə inteqralları üçün ədəbiyyatda çoxlu analitik ifadələr var. Dissertasiya işində isə örtmə inteqralları molekulyar köməkçi funksiyalar vasitəsilə ifadə etməklə hesablanmışdır. Bu məqsədlə molekulyar koordinat sistemindən  $Z$  oxları qarşı-qarşıya yönəlmiş standart koordinat sisteminə keçmək lazımdır. Belə keçid koordinat oxlarının alfa, betta, gamma Eyer bucaqları qədər fırlanması ilə həyata keçirilir. Bu zaman həqiqi Sleyter funksiyaların çevrilməsi düsturundan istifadə etməklə, molekulyar koordinat sistemində örtmə inteqralları standart koordinat sistemindəki örtmə inteqrallarının sırası şəklində ifadə olunur. Sıranın əmsalları üçün analitik ifadələr müəyyən edilmişdir. İşdə standart koordinat sistemində örtmə inteqralları üçün analitik ifadələr alınmışdır. Standart koordinat sistemində örtmə inteqralları  $A_n$ ,  $B_n$  molekulyar köməkçi funksiyaları ilə ifadə olunur. Bu funksiyalar üçün işdə həm analitik ifadələr, həm də rekurent münasibətlər alınmışdır. Örtmə inteqrallar üçün analitik ifadələri əsasında “Nanomaterialların kimyəvi fizikası” kafedrasının əməkdaşları tərəfindən kompüter proqramları tərtib olunmuşdur. Bu proqramların işlənməsi üçün aşağıdakı verilənləri daxil etmək lazımdır.

- Atom orbitallarının baş, orbital və maqnit kvant ədədlərinin qiymətlərini;
- Atom orbitallarının eksponensial parametrlərinin qiymətlərini;
- Atom nüvələrinin molekulyar koordinat sistemindəki  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  Dekart koordinatlarını;
- Atom orbitallarının hansı atoma aid olduğunu bildirən “mərkəzin növü” parametrinin qiyməti;

Bu proqramlar əsasında  $NH_3$ ,  $BH_3$ ,  $CH_4$  molekullarında meydana çıxan bəzi örtmə inteqrallarının ədədi qiymətləri hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, örtmə inteqralları üçün alınmış analitik ifadələr və tərtib olunmuş kompüter proqramları kvant ədədlərinin istənilən mümkün qiymətlərində yararlıdır.

**Üçüncü fəsildə** Örtmə inteqralları üçün alınmış analitik ifadələrin necə işlədiyini müəyyən etmək üçün bəzi ikiatomlu molekullarda elektronların nüvələrlə, elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjisi və elektronların kinetik enerjisi hesablanmışdır. Determinant dalğa funksiyaları vasitəsi ilə matris elementlərinin hesablanması teoremindən istifadə etməklə qeyd olunan kəmiyyətlər üçün ümumi analitik ifadələr alınmışdır. Bu kəmiyyətlər  $C_{q_i}$  əmsalları və SAO daxil olan molekulyar inteqrallarla ifadə olunmuşdur. Hesablamalar həm qapalı, həm açıq elektron təbəqəli molekullar üçün aparılmışdır. Açıq elektron təbəqəli molekullar halında analitik ifadələrə müəyyən sabitlər daxil olur. Bu sabitlərin qiymətləri hər bir molekul üçün ayrılıqda hesablanır. Seçilmiş molekullar üçün XFR tənlilikləri həll olunaraq  $C_{q_i}$  əmsallarının,  $\varepsilon_i$  orbital enerjilərinin və ionlaşma potensialının qiymətləri tapılmışdır. Hesablamaların nəticələri Virial teoreminə əsasən yoxlanılmışdır. Bu teoremə əsasən molekulun potensial enerjisinin kinetik enerjiyə nisbəti  $-2$ -yə bərabər olmalıdır. Bu da hər bir halda ödənilmişdir.

Üçüncü fəsildə həm də qapalı və açıq elektron təbəqəli bəzi ikiatomlu molekulların potensial funksiyası XFR və ən kiçik kvadratlar metodu tətbiq olunmaqla tapılmışdır. Potensial funksiyanın analitik ifadəsi əsasında molekulların dissosiasiya enerjisi, spektroskopik sabitləri, qüvvə sabiti və s. hesablanı bilər.

**Dördüncü fəsildə** Bəzi çoxelektronlu sistemlərin –fenol və ozonlaşmış fenol molekullarının,  $Au_{16}$  və  $(CdS)_9$  nanoquruluşların xassələri tədqiq olunur. Örtmə inteqralları üçün analitik ifadənin olması daha mürəkkəb sistemlərin elektron quruluşunu Sleyter funksiyaları vasitəsilə tədqiq etməyə imkan verir. Bu zaman valent elektronları yaxınlaşmasından istifadə olunmuşdur. Belə ki, molekulyar orbitallar yalnız atomların valent elektronlarının atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılmışdır.  $C_{q_i}$  əmsalları molekul-

yar orbitallar metodunun (3) tənlikləri həll olunaraq tapılır. MO metodunda hesab olunur ki, hər bir elektron üçün Hamilton operatoru həmin elektronun kinetik enerji operatoru ilə elektronun hərəkət etdiyi effektiv sahədəki potensial enerjisinin cəminə bərabərdir. Lakin effektiv sahənin potensialının aşkar ifadəsi məlum deyil, ona görə də  $H_{pq}$  kəmiyyəti dəqiq hesablanma bilməz. Bu məqsədlə müəyyən yaxınlaşmalardan istifadə olunur. İşdə  $H_{pq}$  matris elementlərini hesablamaq üçün VH metodundan istifadə edilmişdir. Bu metoda əsasən  $H_{pq}$  matrisinin diaqonal elementləri atomların uyğun valent hallarının ionlaşma potensialına bərabər götürülmüşdür. Qeyri-diaqonal elementlər isə aşağıdakı düstur vasitəsilə tapılır.

$$H_{pq} = 0,5KS_{pq}(H_{pp} + H_{qq}) \quad (7)$$

Burada k- təcrübi faktlarla müqayisədən və ya enerjinin minimumluğu şərtindən tapılan parametrdir.

Göründüyü kimi bu halda da örtmə inteqralları hesablama üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Fenol ( $C_6H_6O$ ) və ozonlaşmış fenol ( $C_6H_6O_{10}$ ) molekulları üçün hesablama aparılmışdır. Molekulyar orbitalları qurmaq üçün C və O atomlarının  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ - və H atomunun  $1s$ - Sleyter atom orbitallarından istifadə edilmişdir. Hesablama zamanı istifadə olunan bazis SAO-in analitik ifadələri tapılmışdır. (3) tənlikləri həll olunaraq  $C_{q_i}$  əmsallarının,  $\varepsilon_i$  orbital enerjilərinin və  $I_p$  ionlaşma potensialının qiymətləri tapılmışdır.

$$q_A = n_A^0 - 2 \sum_i \sum_{q \in A} |C_{q_i}|^2 \quad (8)$$

düsturu əsasında molekullara daxil olan atomların effektiv yükləri hesablanmış və molekulyar diaqramlar qurulmuşdur. (8)-də  $n_A^0$  - atomun "gövdəsinin" müsbət yüküdür. C atomları üçün  $n_A^0(C)=4$ , O atomları üçün  $n_A^0(O)=6$  və H atomları üçün  $n_A^0(H)=1$  götürülmüşdür. i- üzrə cəmləmə elektron olan molekulyar orbitallar üzrə aparılır. Molekulyar diaqramlardan görünür ki, ozonlaşmadan sonra C atomlarının effektiv yükləri dəyişir. Bu da molekulun xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur.

Qızıl nanohissəcikləri öz xassələrinə görə geniş tətbiq sahə-

lərinə malikdir. Onlar elektronikada müxtəlif vericilərin hazırlanmasında, tibbdə müxtəlif xəstəliklərin diaqnostikasında, kimyəvi proseslərdə katalizator rolunda və s. istifadə olunur. Onların tətbiq sahələri daha da genişlənir. İşdə diametri  $D=0,8$  nm olan sferik formalı nanohissəciyə baxılmış və ondakı atomların sayının  $N=16$  olduğu müəyyən edilmişdir.  $Au_{16}$  nanohissəciyi üçün hesablama valent elektronları yaxınlaşmasında VH metodu ilə aparılmışdır. Molekulyar orbitalları qurmaq üçün qızıl atomlarının hər birindən  $6s$ -,  $6p_x$ -,  $6p_y$ - və  $6p_z$ - olmaqla  $16 \times 4=64$  Sleyter atom orbitallarından istifadə olunmuşdur. (3) tənliklər sistemi həll olunaraq  $Au_{16}$  nanohissəciyinin  $C_{q_i}$  əmsalları,  $\varepsilon_i$  orbital enerjiləri hesablanmışdır. (8) düsturu əsasında qızıl atomlarının effektiv yükləri hesablanmışdır.  $n_A^0(Au)=1$  götürülmüşdür. Hər qızıl atomundan bir valent elektronu olmaqla  $16 \times 1=16$  elektronu ən az enerjili səviyəsindən başlayaraq enerji səviyyələrini doldurur. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı səviyyənin - səkkizinci enerji səviyyəsinin enerjisi əks işarə ilə nanohissəciyin ionlaşma potensialına bərabər olur:

$$I_p = -\varepsilon_8 = -3,703390 eV$$

Hesablama nəticəsində  $Au_{16}$  nanohissəciyinin stabil, yumşaq keçirici material olduğu müəyyən edilmişdir.

Kadmium sulfid nanohissəcikləri də öz xassələrinə görə geniş tətbiq sahələrinə malikdir. Onlar fotoelementlərin, günəş batareyalarının, foto və işıq diodlarının hazırlanmasında qiymətli materiallardır.

İşdə  $(CdS)_n$  nanoklasterlərinin xassələri Sleyter funksiyaları bazisində örtmə inteqralları tətbiq olunmaqla öyrənilmişdir. Nanoklasterlərin xassələri onun ölçülərindən və ondakı atomların sayından asılıdır. İşdə müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş sferik formalı nanoklasterin ölçüsü verildikdə ondakı atomların sayını təyin etmək üçün düstur verilmişdir.

Hesablama  $R=0,52$  nm radiuslu nanoklaster üçün aparılmış və  $n \approx 9$  alınmışdır.  $(CdS)_9$  nanohissəciyinin nəzəri vizual modelləri qurulmuş və koordinatları hesablanmışdır (Şəkil 1). Nanohissəciyin xassələri valent elektronları yaxınlaşmasında VH metodu

tətbiq olunmaqla aparılmışdır.

Molekulyar orbitalları qurmaq üçün Cd atomlarının hər birindən  $5s$ -,  $5p_x$ -,  $5p_y$ -,  $5p_z$ -, S atomlarının hər birindən  $3s$ -,  $3p_x$ -,  $3p_y$ - və  $3p_z$ - olmaqla cəmi 72 valent SAO-dan istifadə edilmişdir. Bazis atom orbitallarının analitik ifadələri məlum qaydalar əsasında tapılmışdır.

$$\begin{aligned}\chi_{3s}(S) &= \chi_{300}(1,876250, \vec{r}) = \frac{1,90753193}{\sqrt{\pi}} r^2 e^{-1,876250 r} \\ \chi_{3p_x}(S) &= \chi_{311}(2,028890, \vec{r}) = \frac{4,344171}{\sqrt{\pi}} r^2 e^{-2,028890 r} \sin \theta \cos \phi \\ \chi_{3p_y}(S) &= \chi_{31-1}(2,028890, \vec{r}) = \frac{4,344171}{\sqrt{\pi}} r^2 e^{-2,028890 r} \sin \theta \sin \phi \\ \chi_{3p_z}(S) &= \chi_{31-0}(2,028890, \vec{r}) = \frac{4,344171}{\sqrt{\pi}} r^2 e^{-2,028890 r} \cos \theta\end{aligned}\quad (9)$$

$$\begin{aligned}\chi_{5s}(Cd) &= \chi_{500}(2,358153, \vec{r}) = \frac{1,33014767}{\sqrt{\pi}} r^4 e^{-2,358153 r} \\ \chi_{5p_x}(Cd) &= \chi_{511}(2,198161, \vec{r}) = \frac{1,56541501}{\sqrt{\pi}} r^4 e^{-2,198161 r} \sin \theta \cos \phi \\ \chi_{5p_y}(Cd) &= \chi_{51-1}(2,198161, \vec{r}) = \frac{1,56541501}{\sqrt{\pi}} r^4 e^{-2,198161 r} \sin \theta \sin \phi \\ \chi_{5p_z}(Cd) &= \chi_{510}(2,198161, \vec{r}) = \frac{1,56541501}{\sqrt{\pi}} r^4 e^{-2,198161 r} \cos \theta\end{aligned}\quad (10)$$

Bu ifadələrdə  $r, \theta$  və  $\phi$  ilə elektronun sferik koordinatları işarə edilmişdir.

$H_{pq}$  matris elementlərini hesablamaq üçün Cd və S atomlarının valent hallarının aşağıdakı ionlaşma potensiallarından istifadə olunmuşdur:

$$(5s | Cd | 5s) = -0.621352 \text{ a.v.}$$

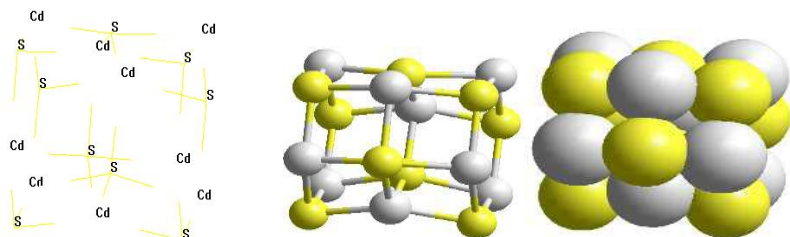
$$(5p | Cd | 5p) = -0.330410 \text{ a.v.}$$

$$(3s | S | 3s) = -0.778711 \text{ a.v.}$$

$$(3p | S | 3p) = -0.358302 \text{ a.v.}$$

$H_{pq}$  və  $S_{pq}$  matris elementlərinin qiymətlərini bilərək (3) tənliklər sistemi həll olunmuş  $(CdS)_9$  nanoklasterləri üçün  $C_{q_i}$  əmsallarının və  $\varepsilon_i$ - orbital enerjilərinin qiymətləri tapılmışdır.  $C_{q_i}$ -lərdən istifadə edərək (8) düsturu əsasında Cd və S atomlarının effektiv yükləri hesablanmışdır.  $n_A^0(Cd) = 2$ ,  $n_A^0(S) = 6$  götürülmüşdür.  $(CdS)_9$  nanohissəciyinin 72 elektronu ən aşağı enerji səviyyəsindən başlayaraq iki-iki səviyyələrdə yerləşdirilir. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı səviyyənin enerjisi əks işarə ilə ionlaşma potensialının qiymətinə bərabərdir:  $I_p = -\varepsilon_{36} = 9.858220$  eV. Qadağan olunmuş zonanın qiymətini hesablamaq üçün mənfə işarəli ən yuxarı orbital enerji ilə  $\varepsilon_{36} = -9.858220$  eV, dolmamış ən aşağı orbital enerjinin  $\varepsilon_{37} = -9.758379$  eV fərqi tapılır:  $\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} = 0.099839$  eV. Bu isə  $(CdS)_9$  nanohissəciyinin yarımkəçirici material olduğunu göstərir. Möhkəmlik:  $\eta = \frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}) = 0.049919$  eV düsturu ilə hesablanabilir.  $\eta < 1$  eV olduğundan  $(CdS)_9$  nanohissəciyi yumşaq material hesab olunur. Ən aşağı boş molekulyar orbitalin enerjisi mənfə işarəli olduğuna görə  $(CdS)_9$  nanohissəciyinin elektrofildir.  $(CdS)_9$  nanohissəciyinin stabilliyi  $\Delta E((CdS)_9) = E_{(CdS)_9} - 9E_{CdS}$  düsturu ilə hesablanır. Burada  $\Delta E((CdS)_9)$  nanohissəciyin stabilliyini müəyyən edən parametrdir.  $\Delta E((CdS)_9) > 0$  olduqda material qeyri stabil,  $\Delta E((CdS)_9) < 0$  olduqda material stabil hesab olunur.  $E_{(CdS)_9}$  -

$(CdS)_9$  nanohissəciyin,  $E_{CdS}$  - CdS molekulunun tam enerjisidir.  $E_{(CdS)_9} = -39.103686$  a.v.,  $E_{CdS} = -4.272542$  a.v. olduğundan  $\Delta E((CdS)_9) = -0.650808$  a.v. və  $\Delta E((CdS)_9) < 0$  olduğundan  $(CdS)_9$  nanohissəciyi stabildir.



Şəkil 1.  $(CdS)_9$  nanohissəciyin nəzəri vizual modeli

### ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Molekulyar koordinat sistemində örtmə inteqralları üçün analitik ifadə alınmışdır. Örtmə inteqralları  $A_n(p)$  və  $B_n(\beta)$  molekulyar köməkçi funksiyaları ilə ifadə olunmuşdur.  $A_n(p)$  və  $B_n(\beta)$  funksiyaları üçün analitik və rekurrent münasibətlər müəyyən edilmişdir. Çoxlu miqdar kompüter hesablamaları ilə müəyyən edilmişdir ki, örtmə inteqralları üçün alınmış analitik ifadə kvant ədədlərinin istənilən mümkün qiymətlərində yararlıdır.
2. Qapalı və açıq elektron təbəqəli molekularda elektronların kinetik enerjisi, elektronların nüvələrlə və elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjiləri üçün analitik ifadələr alınmışdır. Bu kəmiyyətlər molekulyar orbitallara daxil olan xətti kombinasiya əmsalları və Sleyter atom orbitalı çoxmərkəzli inteqrallarla ifadə olunmuşdur. Çoxmərkəzli inteqrallar isə əmsalları örtmə inteqralları olan sıralar şəklində ifadə olunmuşdur.
3. Bəzi ikiatomlu molekulalar  $BH, NH, AlH, PH, ClH, LiH, BeH, CH$  üçün XFR tənlikləri həll olunaraq onların orbital enerjilərinin və molekulyar orbitalların ifadəsindəki xətti kombinasiya əmsallarının qiymətləri tapılmışdır. Bu da həmin molekulalarda elektronların kinetik enerjisi, elektronların nüvələrlə və elektronların

bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjilərinin qiymətlərin hesablamaya imkan vermişdir. Hesablamaların nəticələri virial teoreminə əsasən yoxlanılmışdır.

4. Ən kiçik kvadratlar metodu tətbiq olunaraq  $BeH, CH, NH$  və  $AlH$  molekulalarının potensial funksiyalarının analitik ifadələri tapılmışdır. Bu ifadələr molekulaların dissosiasiya enerjisinin, qüvvə sabitinin, spektroskopik sabitlərinin və s. hesablanmasında istifadə oluna bilər.
5. Fenol və ozonlaşmış fenol molekulalarının valent elektronları yaxınlaşmasında VH metodu ilə kvant mexaniki hesablamalar aparılmışdır. Qeyd olunan molekulaların orbital enerjiləri, tam elektron enerjisi, ionlaşma potensialı və atomların effektiv yüklərinin qiymətləri hesablanmış, molekulyar diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, ozonlaşmadan sonra fenol molekulunda atomların effektiv yüklərinin qiymətləri dəyişir, bu da onun xassələrini dəyişir.
6.  $Au_{16}$  nanohissəciyin elektron quruluşu VH metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Molekulyar orbitallar  $Au$  atomlarının  $6S-, 6P_x-, 6P_y$  və  $6P_z$  - valent atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılmışdır. Molekulyar orbitallar metodunun tənlikləri həll olunaraq nanohissəciyin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, atomların effektiv yükləri hesablanmış, onun stabil və yumşaq yarımkeçirici material olduğu müəyyən edilmişdir.
7.  $(CdS)_9$  nanoklasterinin xassələri VH metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Bazis funksiyaları kimi  $Cd$  atomlarının  $5S-, 5P_x-, 6P_y, 5P_z$  və  $S$  atomlarının  $3S-, 3P_x-, 3P_y$  və  $3P_z$  - SAO-dan istifadə olunmuşdur. Nanoklasterin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, atomların effektiv yükləri hesablanmışdır.  $\Delta E = E_{(CdS)_9} - 9E_{CdS}$  düsturu ilə  $\Delta E$  kəmiyyəti hesablanmış və  $\Delta E < 0$  olduğundan  $(CdS)_9$  stabil material olduğu göstərilmişdir. Orbital enerjilərin qiymətləri əsasında nanoklasterin enerji səviyyələri diaqramı müəyyən edilmişdir. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı orbitalın  $\varepsilon_{HOMO}$  enerjisi ilə elektronlar tərəfindən tutulmamış ən



aşağı orbitalın  $\varepsilon_{LUMO}$  enerjisinin fərqi hesabla (CdS), yumşaq yarımkeçirici material olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

**Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı işlərdə çap olunmuşdur**

1. Paşayev F.H., Ali Tavfik Mahmood. Molekulyar inteqralların hesablanmasında sleyter funksiyalarının köçürülmə düsturundan istifadə olunması. // Ümummilli liderimiz Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuşdur. Gənc tədqiqatçıların «Fizika və Astronomiya problemləri» Respublika Elmi Konfransının materialları (15 may 2010-cu il). Bakı – 2010, s.68
2. Paşayev F.H., Ali Tavfik Mahmood. İkimərkəzli örtmə inteqrallarının molekulyar koordinat sistemində hesablanması. // Gənc tədqiqatçıların «Fizika və Astronomiya problemləri» Respublika Elmi Konfransının materialları (20 may 2011-ci il). Bakı – 2011, s.90
3. Paşayev F.H., Həsənov A.Q., Ali Tavfik Mahmood, Quliyeva V.F. Fenol və ozonlaşmış fenol molekullarının elektron quruluşunun kvantmexaniki tədqiqi. // Kimya problemləri №3, Bakı – 2013, s. 325-330
4. Paşayev F.H., Həsənov A.Q., Ali Tavfik Mahmood. Dəmir nanohissəciyi və onun nanokompozisiyalarının kvantmexaniki tədqiqi // Azərbaycan xalqının Ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı, Bakı, 17-21 aprel, 2013, s. 1018-1027
5. Paşayev F.H., Həsənov A.Q., Yunusova G.E., Ali Tavfik Mahmood, Molekulların potensial enerjisi və elektronların kinetik enerjisinin sleyter funksiyaları bazisində hesablanması // Bakı Universitetinin xəbərləri, fiz.-riy. elm. ser., 2012, №3, s. 145-150
6. Ramazanov M.Ə., Paşayev F.H., Ali Tavfik Mahmood. Örtmə inteqrallarının hesablanmasında molekulyar funksiyaların tətbiqi. // «Fizikanın aktual problemləri» VII Respublika Elmi Konfransının materialları (26 noyabr 2012-ci il). Bakı – 2012, s.102-103
7. Ramazanov M.Ə., Paşayev F.H., Həsənov A.Q., Ali Tavfik Mahmood, Nanohissəciklərin ölçülərinin təyini üsulları // Aka-

demik B.M.Əsgərovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş “Fizikanın aktual problemləri” Beynəlxalq Elmi konfransın materialları, Bakı, 2013, s. 219-221

8. Ramazanov M.Ə., Həsənov A.Q., Paşayev F.H., Ali Tavfik Mahmood, Nanohissəciklərin bəzi parametrlərinin təyini haqqında // Kimya problemləri, 2014, №4, s. 432-436.
9. Pashaev F.G., Gasanov A.G., Ali Tavfik Mahmood, The study of gold nanoparticles in basis of Slater function // J. of Nanotechnology and Advanced Materials, 2014, № 1, p. 35-41
10. Ramazanov M.A., Pashaev F.G., Gasanov A.G. Maharramov A, Mahmood A.T. The quantum mechanical study of Cadmium Sulfur nanoparticles in basis of STO's // Chalcogenide Letters, 2014, v. 11, N 7, p. 359-364.

АЛИ ТОФИК МАХМУД МУХАММЕД

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ С  
АТОМНЫМИ ОРБИТАЛЯМИ СЛЕЙТЕРОВСКОГО  
ТИПА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ  $(CdS)_n$   
НАНОКЛАСТЕРОВ

РЕЗЮМЕ

Исследована электронная структура некоторых многоэлектронных систем в базисе Слейтеровских атомных орбиталей. Расчеты проводились методами Хартри-Фока-Рутана и молекулярных орбиталей. Установлено, что интегралы перекрывания с орбиталями Слейтеровского типа играют важную роль при проведении таких расчетов. В работе получена общая аналитическая формула для интегралов перекрывания. На основе этой формулы составлены компьютерные программы. Многочисленными расчетами установлено, что полученная формула и составленные компьютерные программы пригодны при произвольных значениях квантовых чисел. Аналитическая формула для интегралов перекрывания использована при вычислении кинетической энергии электронов и потенциальной энергии для некоторых двухатомных молекул. Достоверность результатов проверена теоремой вириала. Электронная структура наночастиц  $Au_{16}$  и  $(CdS)_9$  исследована полуэмпирическим методом Волфсберга-Гельмгольца, который является одним из вариантов метода молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали представлены в виде линейной комбинации валентных Слейтеровских атомных орбиталей атомов наночастиц. Вычислены экспоненциальные параметры и определены аналитические выражения атомных орбиталей. В результате решения системы уравнений метода молекулярных орбиталей были определены орбитальные энергии, потенциалы ионизаций, полная электронная энергия, эффективные заряды атомов наночастицы. Результаты показывают что, наночастицы  $Au_{16}$  являются стабильными, мягкими и проводящими материалами, а  $(CdS)_9$  стабильными, мягкими полупроводящим материалами.

ALI TAWFIK MAHMOOD MOHAMMED

THE APPLICATION OF OVERLAP INTEGRALS OVER  
SLATER TYPE ORBITAL ON STUDY OF PROPERTIES  
OF  $(CdS)_n$  NANOCCLUSERS

SUMMARY

The electronic structure of some multielectronic systems investigated in base of Slater atomic orbital (STO's). The calculations carried out by Hartree-Fock-Roothaan and molecular orbital methods. The overlap integrals with STO's have great importance in such calculations. In work the common analytical expressions for overlap integrals have been established. On base of these expressions the computer programs were compiled. The calculations show that the analytical expressions and computer programs for overlap integrals are useful in any values of quantum numbers.

The analytical expressions for overlap integrals are used in calculation of kinetic energy of electrons and potential energy of some twoatomic molecules. The results are checked up by virial theorems.

The electronic structure of  $Au_{16}$  and  $(CdS)_9$  nanoparticles were investigated by semi-empirical Wolfsberg-Helmholz method. This is a variant of the molecular orbital method. Molecular orbital are represented as a linear combination of valence atomic orbital of the atoms of the nanoparticles. As the atomic orbital used STO's. the exponential parameters of Slater functions were calculated and defined the analytical expressions of STO's. The orbital energies, potential ionization, the total electronic energies and the effective charge of atoms of nanoparticles were calculated by solution of equations of molecular orbital method. The results indicate that the  $Au_{16}$  nanoparticles are stable, soft and semi-conductive materials and the  $(CdS)_9$  nanoparticles are soft, electrophile and semi-conductrue stable materials.

*На правах рукописи*

**АЛИ ТОФИК МАХМУД МУХАММЕД**

**ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ  
С АТОМНЫМИ ОРБИТАЛЯМИ СЛЕЙТЕРОВСКОГО  
ТИПА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ  $(CdS)_n$   
НАНОКЛАСТЕРОВ**

**2206.01-молекулярная физика**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по физике**