

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OVERLAP İNTEGRALİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL ENERJİ
HESAPLAMALARINA ETKİSİ

131180

EYLEM BAŞARAN BARIŞKANER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

131180

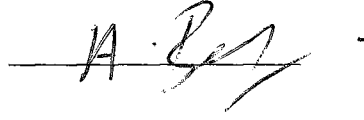
MALATYA
Aralık 2003

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

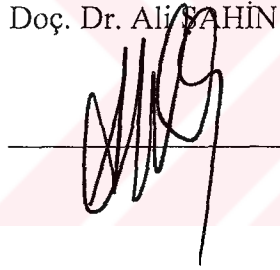
Başkan

Doç. Dr. Ali BAYRI



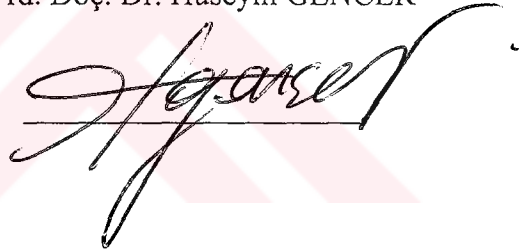
Üye

Doç. Dr. Ali ŞAHİN



Üye

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin GENCER

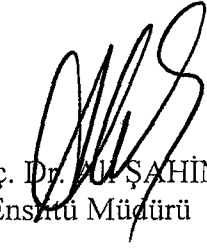


Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...7.../...1.../2004

Doç. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü


T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU BAŞKANLIĞI
FİZİK ANABİLİM DALI
DENEYLER VE TEZLER MERKEZİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OVERLAP İNTEGRALİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL ENERJİ HESAPLAMALARINA ETKİSİ

Eylem Başaran BARIŞKANER

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

52+vii

2003

Danışman: Yrd.Doç. Dr. Hüseyin GENCER

Bu çalışmada, overlap integralinin moleküler orbital enerji hesaplamaları üzerindeki etkisi incelenmiştir. İlk bölümde, kimyasal bağlanmada temel oluşturan iki yöntem olan değerlik bağ yöntemi ve moleküler orbital teori incelenmiştir. İkinci bölümde, moleküler orbital teoriye göre, moleküler orbitallerin nasıl oluştuğu, kaç tür overlap olduğu örneklerle belirtilmiştir. Üçüncü bölümde, moleküler orbital teorisinin matematiksel olarak nasıl ifade edildiği, moleküler orbitallerin enerjilerinin nasıl hesaplandığı açıklanmıştır. Bu hesaplamalarda ortaya çıkan overlap integralinin enerji hesaplamalarındaki önemi vurgulanmıştır. Son bölümde, aynı tip ve farklı tip atomlardan oluşan basit moleküllerde, $S=0$ ve $S \neq 0$ için orbital enerjileri hesaplanarak, sonuçlar tartışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Overlap, Moleküler Orbital Teori, Değerlik Bağ Yöntemi, Varyasyon, Pertürbasyon, Hückel Moleküler Orbital Teori, LCAO.

ABSTRACT

MS.c. Thesis

The Effect of the Overlap Integral on the Molecular Orbital Energy Calculations

Eylem Başaran BARIŞKANER

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

52+vii

2003

Supervisor: Yrd. Doç.Dr. Hüseyin GENCER

In this study, the effect of the overlap integral on the molecular orbital energy calculations was investigated. In the first chapter, the valence bond method and the molecular orbital theory which are based on chemical bonding, were investigated. In the second chapter, according to the molecular orbital theory, how molecular orbitals were formed and how many kinds of overlap existed were made clear through examples. In the third chapter, the molecular orbital theory were how mathematically expressed and the energy of molecular orbitals were how calculated, was explained. The importance of overlap integral, revealed in this calculations, was stressed. In the last chapter, the energy of basic molecules composed of same and different type of atoms were calculated and discussed for $S=0$ and $S\neq 0$

KEYWORDS: Overlap, Molecular Orbital Theory, Valence Bond Method, Variation, Perturbation, Hückel Molecular Orbital Theory, LCAO.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamın gerçekleőmesinde yardımları için danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseym GENCER' e,

Çalıőmalarım sırasında destek ve yardımlarını gördüğüm sayın Doç. Dr. Ali BAYRİ' ye,

Bana bu çalıőmam süresince maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen babam Ali KAYGISIZ' a, annem Müyesser KAYGISIZ' a, kardeőlerim Evrim ve Ezgi KAYGISIZ' a, sevgili eşim Hasan Emrah BARIŞKANER' e ve arkadaőlarıma ;

Sonsuz teőekkürlerimi sunarım...



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
SEMBOLLER	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KİMYASAL BAĞLANMA TEORİLERİ.....	2
2.1. Değerlik Bağ Yöntemi (VB).....	4
2.2. Moleküler Orbital Teori.....	5
2.3. Moleküler Orbital Teori ile Değerlik Bağ Yönteminin Karşılaştırılması.....	7
3. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ.....	9
3.1. Atomik Orbitaler Arasındaki Overlap (Örtüşme).....	9
3.2. Farklı Orbitalerin Örtüşmesi.....	9
3.2.1. s-s orbitallerinin örtüşmesi.....	10
3.2.2. s-p orbitallerinin örtüşmesi.....	11
3.2.3. p-p orbitallerinin örtüşmesi.....	12
3.2.4. d-d orbitallerinin örtüşmesi.....	16
3.3. Moleküler Orbitalerin Enerji Düzeyleri ve Elektronların Yerleştirilmesi.....	16
4. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİDE KULLANILAN MATEMATİKSEL YÖNTEMLER.....	23
4.1. Varyasyon Yöntemi.....	23
4.1.1. Hückel moleküler orbital yaklaşımı.....	26
4.1.2. Semi empirical yaklaşımlar.....	28
4.2. Pertürbasyon Yöntemi.....	28
4.3. Hidrojen Molekülünün Moleküler Orbital Teoriye göre İncelenmesi.....	29
5. ORBİTALLER ARASINDAKİ ÖRTÜŞMENİN İNCELENMESİ.....	33
5.1 Aynı Tip (Homonükleer) Orbitaler Arası Overlap.....	33
5.1.1 Overlap integralinin ihmal edildiği yaklaşım(S=0).....	33
5.1.2 Overlap integralinin ihmal edilmediği yaklaşım (S≠0).....	37
5.2 Farklı Tip (Heteronükleer) Orbitaler Arası Overlap.....	40
5.2.1 Overlap integralinin ihmal edildiği yaklaşım(S=0).....	40
5.2.2 Overlap integralinin ihmal edilmediği yaklaşım (S≠0).....	45
6. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	47
7. KAYNAKLAR.....	49
8. ÖZGEÇMİŞ.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Hidrojen Molekülü.....	3
Şekil 2.2.	Hidrojen molekülünün bağ yapan elektronları.....	5
Şekil 2.3.	Hidrojen molekülünün Moleküler Orbital ve Değerlik Bağ Yöntemlerine göre gösterimi.....	7
Şekil 3.1.	s orbitali.....	10
Şekil 3.2.	s-s orbitalerinin örtüşmesi (σ , σ^* bağı).....	10
Şekil 3.3.	p_y ve p_z orbitalleri.....	11
Şekil 3.4.a	s- p_z orbitallerinin örtüşmesi.....	12
Şekil 3.4.b	s- $p_{x,y}$ orbitallerinin örtüşmesi.....	12
Şekil 3.5.a-b	p-p orbitalinin ucuca gelerek örtüşmesi (σ ve σ^* bağı).....	13
Şekil 3.5.c	p-p orbitalinin yan yana gelerek örtüşmesi (π ve π^* bağı).....	13
Şekil 3.6.	Overlap-uzaklık değişimi grafiği.....	14
Şekil 3.7.	s-p overlapındaki açığa bağlılık.....	14
Şekil 3.8.	Açı 0° iken s-p overlapı.....	15
Şekil 3.9.	Açı 90° iken s-p overlapı.....	15
Şekil 3.10.	d-d Orbitallerinin Örtüşmesi (δ overlap).....	16
Şekil 3.11.	a. Li_2 ' dan N_2 ' ye kadar olan MO' ler. b. O_2 ' den sonraki MO' ler..	17
Şekil 3.12.	Diatomik moleküllerde kullanılan diğer enerji diyagramı.....	18
Şekil 3.13.	H_2 molekülünün enerji diyagramı.....	19
Şekil 3.14.	He_2 molekülünün enerji diyagramı.....	19
Şekil 3.15.	HCl molekülündeki değerlik orbital overlap şekilleri.....	21
Şekil 3.16.	HCl molekülünün moleküler orbital enerji diyagramı.....	22
Şekil 4.1.	Hidrojen molekülünün enerji seviyesi.....	31
Şekil 4.2.	Hidrojen molekülünün enerji-uzaklık değişimi grafiği.....	32
Şekil 5.1.	İki atomlu homonükleer molekülünün şematik gösterimi.....	33
Şekil 5.2.	İki atomlu molekülde, ($S=0$) iken enerji diyagramı.....	36
Şekil 5.3.	Overlap yok iken ($S=0$) ve var iken ($S\neq 0$) enerji diyagramı.....	39
Şekil 5.4.	Homonükleer moleküllerde enerjinin overlapa göre değişimi.....	40
Şekil 5.5.	İki atomlu heteronükleer molekülün şematik gösterimi.....	40

Şekil 5.6.	Heteronükleer moleküllerde $S=0$ iken enerji diyagramı	44
Şekil 5.7.	Heteronükleer moleküllerde enerjinin overlapa göre değişimi.....	46



SEMBOLLER

h :	:Planck Sabiti
\hbar	: $h / 2\pi$
H	:Hamiltonyen operatörü
m_e	:Elektronun kütlesi
∇	:Del operatörü
V	:Potansiyel Enerji
e	:Elektronun yükü
Z	:Çekirdek yükü
r	:Uzaklık
E	:Enerji
ϕ	:Atomik dalga fonksiyonu
Ψ_{MO}	:Moleküler orbital dalga fonksiyonu
Ψ_{VB}	:Değerlik bağ dalga fonksiyonu
$d\tau$:Sonsuz küçük hacim elemanı
S	:Overlap integrali
a	:Bohr yarıçapı
α	:Coulomb integrali
β	:Exchange integrali
σ	:Sigma bağı
π	:Pi bağı
LCAO	:Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
MO	:Moleküler Orbital Teori
VB	:Değerlik Bağ Yöntemi

Eşim EMRAH ve Kızım DOĞA' ya...



1. GİRİŞ

Moleküler orbital teori, molekül yapısını ve elektron yoğunluğunu tanımlamada kullanılan önemli yöntemlerden birisidir. Moleküler orbital teoride, moleküldeki elektron belli bir çekirdek etrafında hareket etmeyip, bütün çekirdeklerin etrafında hareket ettiği kabul edilir. Bu yöntemde, atomik orbitaller esas alınır. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu, moleküler orbitalleri oluşturur. Moleküler orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi, atomik orbitallerin başlangıç enerjisi ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırma işlemleri sırasında overlap integrali kullanılır. Overlap integrali, moleküler orbital enerji hesaplamalarında ortaya çıkan çeşitli integrallerden biridir ve atomik orbitallerin bağlanması sırasında önemli yer alır. Oluşan bağın kuvveti, iki atomun elektron bulutlarının örtüşmesine bağlıdır. Bu örtüşmenin büyüklüğü, overlap integralinin değeri ile gösterilir.

Bu çalışmada, overlap integralinin moleküler orbital enerji hesaplamalarına olan etkisi tartışılmaktadır. Öncelikle kimyasal bağlanma teorileri olan değerlik (valans) bağ yöntemi ile moleküler orbital teori genel hatları ile incelenmekte, moleküler orbital teori içinde yer alan overlap integrali, overlapın tanımı, önemi ve çeşitli orbitaller (s-s, s-p, p-p) arasındaki overlap açıklanmaktadır. Yine moleküler orbital teorisinin matematiksel işlemlerine girmeden, moleküler orbitallerin enerji düzeyleri, elektronların moleküler orbital diyagrama yerleştirilmesi, homonükleer ve heteronükleer moleküller için örneklerle açıklanmaktadır. Daha sonra moleküler orbital teoride kullanılan matematiksel hesaplamalar ve ortaya çıkan kavramların anlamları ve moleküler orbital teoride kullanılan yöntemler belirtilerek aynı tip ve farklı tip orbitaller arasındaki overlap, moleküler orbital teoriden yola çıkılarak incelenmekte ve molekülün enerjisinin overlap ile nasıl değiştiği açıklanmaya çalışılmaktadır.

2. KİMYASAL BAĞLANMA TEORİLERİ

Atomik orbitaller arasındaki kimyasal bağlanmayı anlayabilmek için molekülün dalga fonksiyonu ve enerjisi hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Atomik veya moleküler sistemler için dalga fonksiyonları ve enerjileri bulabilmek için öncelikle Hamiltonyen operatöründen başlanmalıdır [1].

Hamiltonyen operatörü en genel haliyle aşağıdaki gibi yazılmaktadır:

$$H = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V(r) \right) \quad (2.1)$$

Hamiltonyen operatöründeki ilk terim kinetik enerji terimi, ikinci terim ise potansiyel enerji terimidir.

Potansiyel enerji terimi daha açık olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikteki e , elektronun yükünü ve Z , çekirdek yükünü ifade eder. Hidrojen için $Z=1$ dir.

n elektronlu ve Z çekirdek yüklü herhangi bir atom için Hamiltonyen operatörü aşağıdaki gibi yazılabilir [1].

$$H = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Z_u e^2}{r_{iu}} + \sum_{\substack{j \\ i < j}} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (2.3)$$

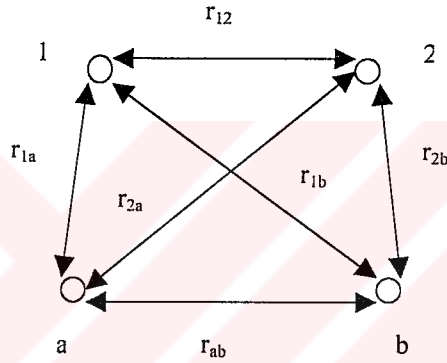
Eşitlik (2.3) deki m_e elektronun kütlesi, r_{iu} elektron çekirdek uzaklığı, r_{ij} elektronlar arası uzaklık olarak tanımlanır.

En basit sistem olan hidrojen atomu, bir elektron ve bir çekirdekten oluşmaktadır. Bu sistem için Hamiltonyen operatörü,

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir.

Hidrojen molekülü için Hamiltonyen operatörü ise aşağıdaki gibi yazılır [2,3].



Şekil 2.1. Hidrojen molekülü

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (2.5)$$

Daha karmaşık moleküllerde veya n elektronlu Z çekirdek yüklü moleküller sistemlerde, eşitlik (2.5) deki ifade çok kompleks olduğundan, daha fazla yaklaşım yapmak ve ifadeyi basitleştirmek gerekmektedir.

Kimyasal bağlanmayı açıklamak için önerilen iki yöntem vardır. Bu yöntemler değerlik bağ yöntemi (valans bağ yöntemi) ve moleküler orbital teori yöntemleridir. Değerlik bağ yöntemi Heitler-London [4], Slater [4] ve Pauling [4,5] tarafından, moleküler orbital teori ise Hund-Mulliken [6,7] tarafından ortaya konulmuştur. Değerlik bağ yöntemine göre, moleküllerin oluşmasında atomların değerlik elektronları etkilenmektedir [8]. Kimyasal bağlar bu elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşmaktadır [6]. Moleküler orbital teori yönteminde ise, molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbitaller ve molekül enerji seviyeleri hesaplanır. Moleküler orbital teori yöntemine göre bağ oluşurken atomun bütün orbitallerdeki değişimi dikkate alınmalıdır.

2.1. Değerlik Bağ Yöntemi (VB)

Değerlik bağ yöntemine göre moleküller değerlik elektronları ile bağ yapan atomlardan oluşmaktadır. Her bağ zıt spinli iki elektron içermekte ve bunlar aynı anda birbirine bağlanmaktadır. Her örtüşme bir dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Oluşan molekül, bağ yapan, bağ yapmayan ve bağ yapamayan atomların tüm özelliklerini taşır.

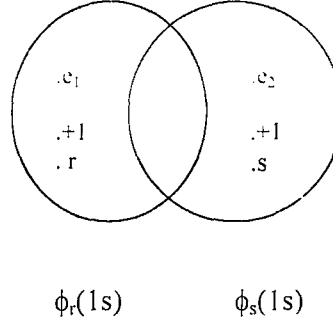
Değerlik bağ yöntemi en basit olarak şu şekilde açıklanabilir: “iki elektron, asla aynı anda bir çekirdek ile bağımlı olamaz. Yani molekül içinde elektronların hareketleri birbirleri ile ilişkilidir, her bir elektron bir çekirdek ile bağlantılıdır” [1].

Molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{mol}}^{\text{VB}} = \sum_i \epsilon_i + \sum_j \epsilon_j \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik (2.6) daki ϵ_i , bağ yapan atomların enerjileri ve ϵ_j , bağ yapamayan atomların enerjileridir.

Basit bir molekül olan hidrojen molekülü, değerlik bağ yöntemine göre incelenebilir. Hidrojen molekülü iki atom ve bir bağdan oluşmaktadır. Bu atomlar, r ve s, 1s' deki elektronlar ise 1 ve 2 olarak adlandırılabilir. Şekil.2.2 de hidrojen molekülünün bağ yapan elektronları gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Hidrojen molekülünün bağ yapan elektronları

Mümkün olan tek bağ fonksiyonu Şekil.2.2 den de anlaşılacağı gibi, $\phi_r(1).\phi_s(2)$ dir. Bu fonksiyonda her elektron yalnızca bir çekirdek ile bağlantılıdır. Yani, H_2 molekülü için bu bağ fonksiyonu aynı zamanda en uygun dalga fonksiyonudur. Diğer bir uygun dalga fonksiyonu ise, elektronların yer değiştirmesi (değiş-tokuş) ile yazılan $\phi_r(2).\phi_s(1)$ dalga fonksiyonudur. Birini diğerine tercih etmenin hiç bir sebebi olmadığından, en uygun ve kabul edilebilir dalga fonksiyonu, bu iki fonksiyonunun lineer kombinasyonu olan fonksiyondur [9-12] ve aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\psi_1^{VB} = \phi_r(1).\phi_s(2) + \phi_r(2).\phi_s(1) \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.7) ye göre, ϕ_r , r çekirdeğindeki 1s atomik orbitalini, ϕ_s , s çekirdeğindeki 1s atomik orbitalini temsil etmektedir.

2.2. Moleküler Orbital Teori

Kovalent bağı oluşturan elektron çifti iki atom tarafından kullanılır. Atomlar tarafından ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin her iki atoma da ait olması beklenir. Böyle değerlik elektronlarının moleküldeki atomların tümüne ait orbitallerde bulunması, moleküler orbital teorisinin temelini oluşturur. Moleküler orbital teorie göre,

moleküllerde atom orbitalleri özelliklerini kaybeder ve yerlerini molekül orbitallerine bırakır. Atom orbitaline benzer şekilde molekül orbitalleri de dalga fonksiyonları ile tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillenimlere sahip olabilirler. Molekül orbitallerinin sayısı, kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir [6].

Moleküler orbitalin dalga fonksiyonunun özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [13].

1. Bir elektronun uzayın herhangi bir bölgesinde bulunma olasılığı $\int \psi_{MO}^2 d\tau$ ile bulunabilir.
2. Her dalga fonksiyonu belirli bir enerjiye sahiptir.
3. Pauli prensibi, atomik orbitale uygulandığı gibi aynı şekilde moleküler orbitale de uygulanabilir. Buna göre, iki elektron aynı spinli olarak moleküler orbitalde bulunamaz ve her moleküler orbitalde en fazla, zıt spinli iki elektron bulunabilir. Elektronlar mümkün olan en düşük enerjili molekül orbitaline yerleşir. Aynı enerjili olanlar varsa, önce bunların her biri birer elektronla paralel spinli olarak dolar.
4. Her dalga fonksiyonu belirli kuantum sayıları ile tanımlanır. Atom orbitallerinin s, p, d ve f ile adlandırılmalarına benzer şekilde molekül orbitalleri de σ , π , δ ... ile gösterilir [6].
5. Hund kuralı moleküller içinde geçerlidir.

Moleküler orbital teoriye göre elektronlar belli bir çekirdek etrafında hareket etmeyip bütün çekirdeklerin etrafında hareket ederler. Molekül orbitali, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılır [14,15]. Örneğin; iki elektronlu bir sistem için a ve b simgeleri, çekirdekleri, 1 ve 2 simgeleri ise elektronları temsil etsin. Mümkün olan dalga fonksiyonları eşitlik (2.8-2.9) gibi yazılabilir.

$$\text{Birinci moleküler orbital} \quad \psi_1 = \phi_a(1) + \phi_b(1) \quad (2.8)$$

$$\text{İkinci moleküler orbital} \quad \psi_2 = \phi_a(2) + \phi_b(2) \quad (2.9)$$

Molekülün toplam dalga fonksiyonu bu iki dalga fonksiyonunun çarpımı şeklindedir.

$$\Psi_{mo.} = \psi_1 \cdot \psi_2 \quad (2.10)$$

$$\Psi_{mo.} = \phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_b(1) \phi_a(2) + \phi_a(1) \phi_a(2) + \phi_b(1) \phi_b(2) \quad (2.11)$$

n tane atomik orbital içeren, m atomlu büyük ve karmaşık moleküller için n tane moleküler orbital dalga fonksiyonu,

$$\psi_j = C_{j1} \cdot \phi_1 + C_{j2} \cdot \phi_2 + C_{j3} \cdot \phi_3 + \dots + C_{jn} \cdot \phi_n$$

$$\psi_j = \sum C_{ji} \cdot \phi_i \quad (2.12)$$

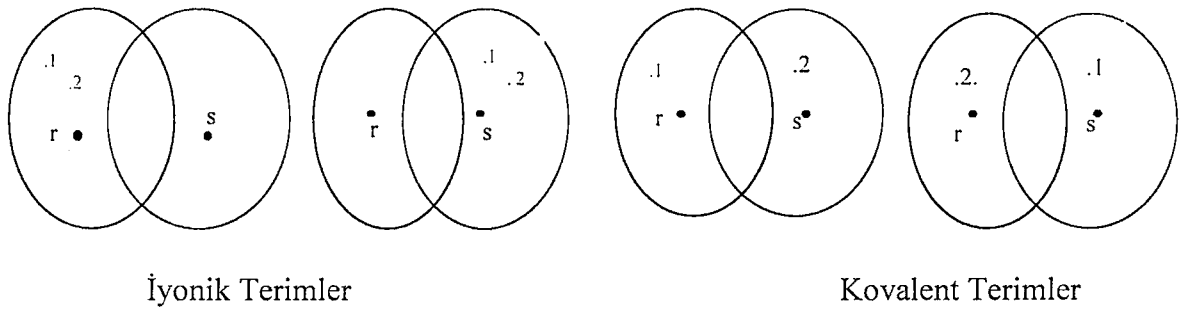
olarak yazılabilir [16].

Moleküle en uygun dalga fonksiyonuna, C_{jn} katsayılarına bakılarak karar verilir. Katsayıların bulunması için önce molekülün enerjisi hesaplanır ve en düşük enerji, molekülün enerjisi olarak tanımlanır. Daha sonra, Pauli prensibi ve Hund kuralı uygulanarak, elektronlar en düşük enerjili molekül orbitali enerji seviyesinden başlanarak moleküler orbitallere yerleştirilir.

2.3. Moleküler Orbital Yöntemi ile Değerlik Bağ Yönteminin Karşılaştırılması

Moleküler orbital teoriye göre yazılan eşitlik (2.11) e bakıldığında, kovalent ve iyonik terimler bulunmakta iken, değerlik bağ yöntemine göre yazılan, eşitlik (2.7) de yalnızca iki kovalent terim bulunmaktadır [17]. Kısaca, moleküler orbital teoride, iyonik terimlere de önem verilmektedir ve elektronun hareketi sınırsızdır. Oysa değerlik bağ yönteminde her elektronun hareketi, diğer elektronun hareketine bağlıdır.

Hidrojen molekülü için moleküler orbital ve değerlik bağ yöntemlerinin dalga fonksiyonları Şekil 2.3 deki gibi gösterilebilir [1].



Şekil 2.3. H₂ molekülünün moleküler orbital ve değerlik bağ yöntemlerine göre gösterimi

Her iki yöntemde elde edilen enerji değerleri birbirine çok yakındır. Hidrojen molekülü her iki yönteme göre incelendiğinde, birbirine yakın enerjiler ve dalga fonksiyonları bulunur. Yani her iki yaklaşım basit moleküller için benzerdir. Ancak, kompleks moleküllerde iyonik terimler de bulunacağından değerlik bağ yönteminde sorun yaşanabilir.

Sonuç olarak her iki yöntemde birbirinden üstünlüğü yoktur [1]. Ancak moleküler orbital teori, farklı yaklaşımlarda bulunarak moleküllerin enerjilerinin hesaplanması sırasında matematiksel işlemlerde kolaylık sağlar.



3. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ

Moleküler orbital teorisinin uygulanabilmesi için bazı şartlar bulunmaktadır [1,13].

Bunlar;

1. Her moleküler orbital için kullanılan tüm ϕ_n fonksiyonlarının enerjileri büyüklük bakımından aynı mertebede olmalıdır.

2. Moleküler orbitallerdeki ϕ_i ve ϕ_j komşu atomik orbitallerindeki elektronlar aynı uzay bölgesini kullanmalıdır. Moleküler orbital oluşurken, atomik orbitallerin örtüşmesindeki büyüklük, bağlanma kuvvetinin bir ölçüsüdür.

3. Moleküler orbitali oluşturan ϕ_i ve ϕ_j , moleküler veya bağ eksenine göre aynı simetride olmalıdır. Örneğin; iki s orbitalinin örtüşmesiyle oluşan bağ ve antibağ yapan orbitalleri bağ eksenine göre simetrik olduklarından sigma orbitalleri adını alırlar.

3.1. Atomik Orbitaller Arasındaki Overlap (Örtüşme)

Kovalent bağlar, atomik orbitallerin örtüşmesi ile oluşurlar. Kovalent bağ ile oluşan moleküller ortaklaşa kullanılan elektronlar tarafından bir arada tutulmaktadır. Bağın kuvveti, iki atomun elektron bulutlarının örtüşmesine bağlıdır. Bu örtüşmenin büyüklüğü, overlap integrali,

$$S_{ij} = \int \psi_i \cdot \psi_j \, d\tau \quad (3.1)$$

ile gösterilir [18,19]. S değeri r uzaklığına bağlı olarak $0 \leq S \leq 1$ aralığında değişmektedir. $S > 0$ iken orbitaller üst üste geldiğinden bağlanma, $S = 0$ iken orbitaller üst üste gelmediğinden bağlanamama, $S < 0$ iken ise bağlanmama durumu ortaya çıkmaktadır [20]. Moleküller arası uzaklık azaldıkça, molekülün birbirine daha çok yaklaştığı, yani overlapın giderek arttığı bilinmektedir [4].

3.2. Farklı Orbitallerin Örtüşmesi

s, p, d orbitalleri, “ + ve - ” işaretli bölgelere sahiptir. Orbitallerin örtüşmesi, sadece benzer işaretli orbitallerin bir araya gelmesi ile olur [21].

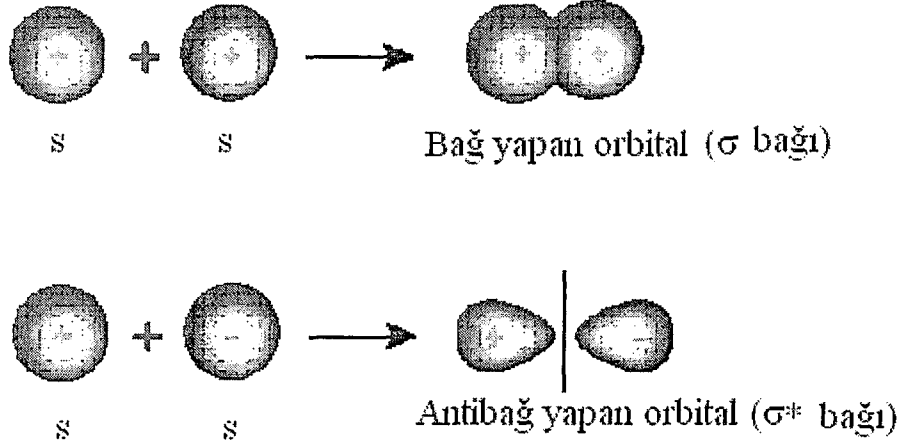
3.2.1. s-s orbitallerinin örtüşmesi

s orbitallerini belirleyen dalga fonksiyonları açılara bağlı değildir. Bu orbitaller, Şekil 3.1 de görüldüğü gibi, kağıt düzleminde bir daire ile gösterilebilirler. Kovalent bağı oluşturan iki elektronun ikisi de birer s orbitalinde bulunuyor ise, s orbitalleri küresel olduğundan her yönde örtüşme meydana gelebilir.



Şekil 3.1. s orbitali

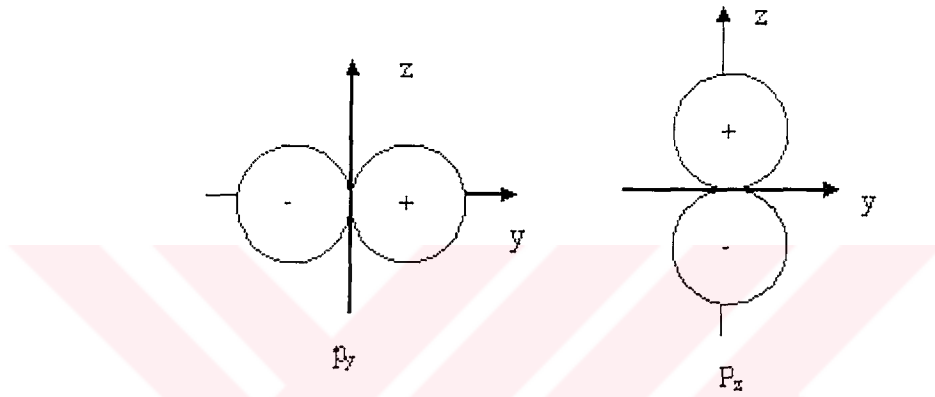
Örtüşme, atomların birbirine hangi yönde örtüştüklerine bağlı değildir. İki s orbitalinin örtüşmesi Şekil 3.2 deki gibi gösterilebilir [22]. s orbitallerinin dalga fonksiyonları her noktada pozitif olduğundan, örtüşme integrali daima pozitifdir ve s-s orbitallerinin örtüşmesi sonucu bir σ bağı oluşur.



Şekil 3.2. s-s orbitallerinin örtüşmesi (σ , σ^* bağı)

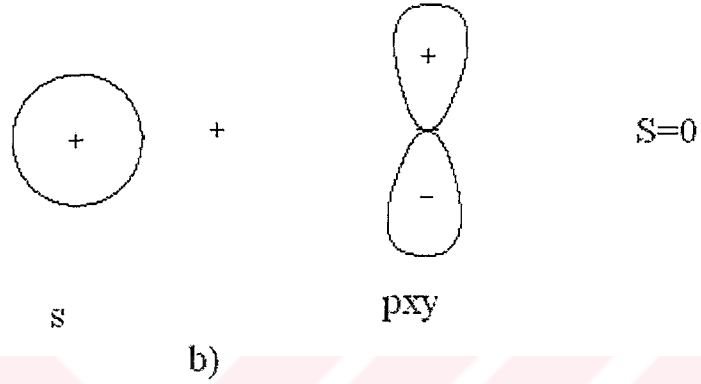
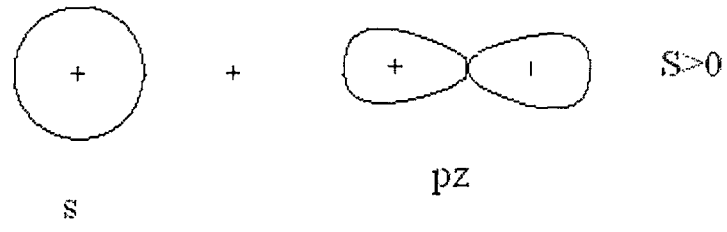
3.2.2. s-p orbitallerinin örtüşmesi

p orbitalleri eksenlere göre simetrik olan orbitallerdir. p orbitalleri iki ayrı kısımdan oluşmuşlardır. Bir p orbitalini gösteren dalga fonksiyonu, bu orbitalin simetrik olduğu eksene dik olan ve çekirdekten geçen düzlemin bir tarafında pozitif, diğer tarafında ise negatiftir [21,23]. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi, p_y orbitaline ait olan dalga fonksiyonu xz düzleminin sağında pozitif, solunda ise negatif işaretlidir. Aynı şekilde, p_z orbitalinin dalga fonksiyonu da xy düzleminin üst kısmında pozitif, alt kısmında negatiftir.



Şekil 3.3. p_y ve p_z orbitalleri

Kovalent bağı oluşturacak olan elektronlardan biri, bir atomun s orbitalinde, diğeri ise ikinci atomun p orbitalinde bulunuyor ise bağı oluşumu atomların birbirine yaklaşma yönlerine bağlı olur. p orbitaline ait olan dalga fonksiyonu çekirdekten geçen ve simetri eksenine dik olan düzleme göre işaret değiştirir. s orbitaline ait olan dalga fonksiyonu ise her noktada pozitifdir. Şekil 3.4.a ve b de, bir s elektronu ile bir p elektronunun birbirlerine yaklaşımları iki farklı yön için gösterilmiştir. Eğer p_z orbitali, Şekil 3.4.a daki gibi s orbitaline doğru yöneliyorsa, kesin bir örtüşme meydana gelir ve bu bağ, σ bağı adını alır [21,23]. Eğer p_x veya p_y orbitalleri Şekil 3.4.b deki gibi bir araya geliyorsa ve s orbitali ile p orbitalinin negatif kısmı, s orbitali ile p orbitalinin pozitif kısmından gelen örtüşmenin etkisini yok ediyorsa, overlap integrali sıfır değerini alır ve bağ oluşmaz.

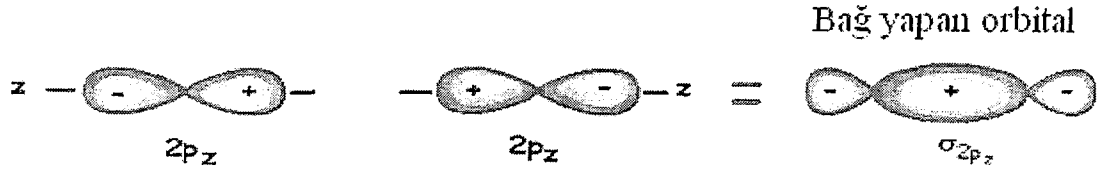


Şekil 3.4.a) s ve p_z orbitallerinin örtüşmesi

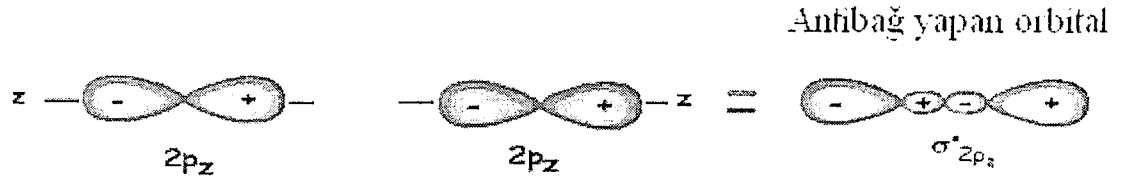
b) s ve $p_{x,y}$ orbitallerinin örtüşmesi

3.2.3. p-p orbitallerinin örtüşmesi

İki p orbitali üç şekilde çakışabilir [24]. Şekil 3.5.a daki gibi p orbitallerinin aynı işaretli uçları bir araya geliyorsa, net bir bağ oluşur ve σ bağı adını alır. p orbitalleri Şekil 3.5.b deki gibi bir araya geliyorsa, zıt işaretli uçlar birbirini yok edecek ve bağ oluşmayacaktır. Orbitaler, Şekil 3.5.c deki gibi aynı işaretli uçlar bir araya gelecek şekilde birbirine yaklaşırsa meydana gelecek bağ, π bağı adını alır [25].

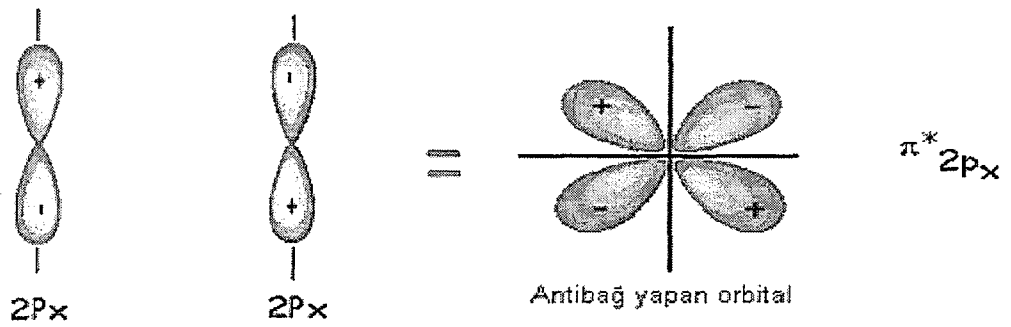
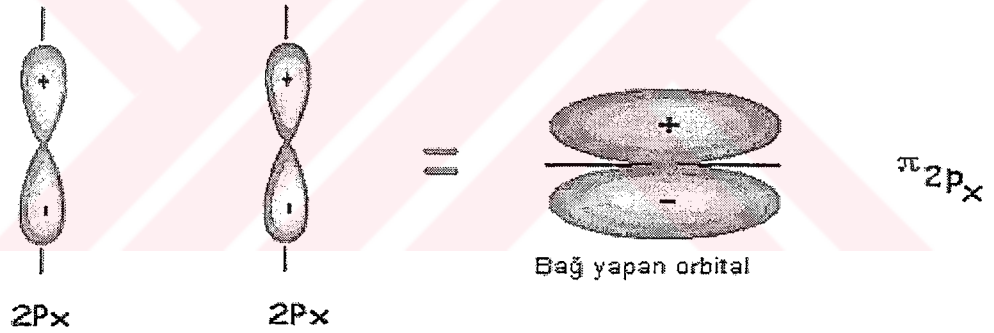


a)



b)

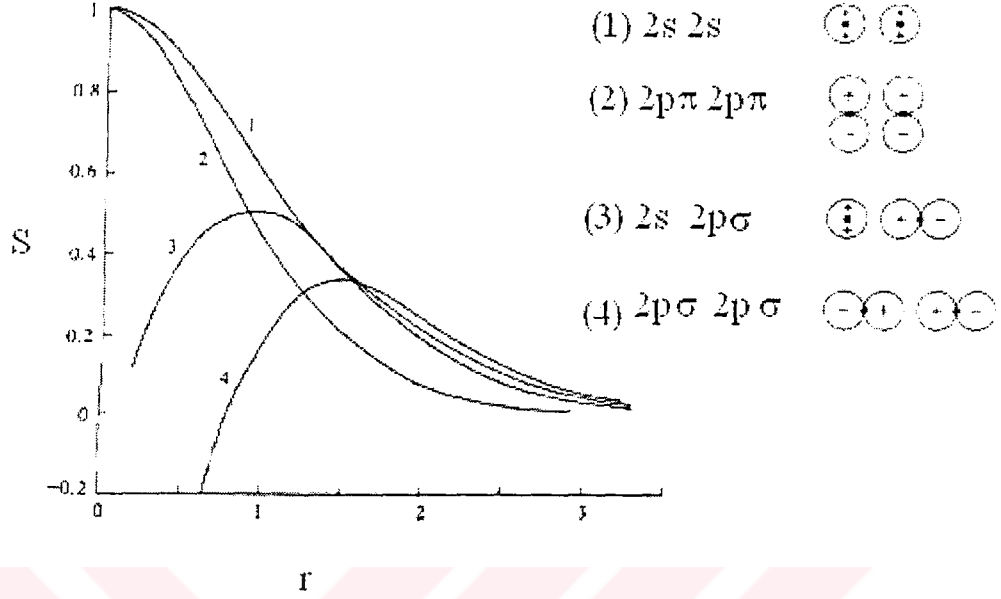
Şekil 3.5.a-b. p-p orbitallerinin ucuca gelerek örtüşmesi (σ ve σ^* bağı)



c)

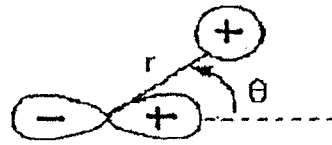
Şekil 3.5.c. p-p orbitallerinin yan yana gelerek örtüşmesi (π ve π^* bağı)

Moleküller arasındaki overlap ile ilgili yapılan bir çalışmada 2s-2s, 2s-2p, 2p σ -2p σ , ve 2p π -2p π bağlarındaki overlapın uzaklığa göre değişimi incelenmiştir.



Şekil 3.6. Overlap-uzaklık değişimi grafiği [Referans:[26-27]' den alınmıştır]

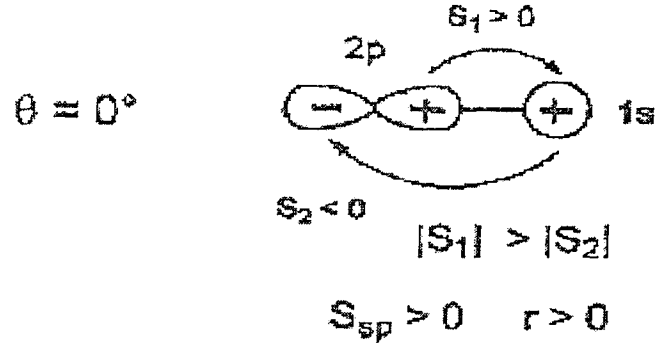
Yukarıdaki grafikten de anlaşılacağı gibi, (1) nolu eğride başlangıçta s-s bağında overlap değeri 1 dir. (2) nolu eğrideki 2p-2p orbitalindeki overlap ise, s-s bağına göre başlangıçta daha azdır. Her iki overlap etkileşiminde de uzaklık arttıkça overlap giderek azalmakta ve sıfıra gitmektedir. s-p orbitallerinin overlapı açıya bağlı olarak değişmektedir. s ve p orbitalleri (3) nolu eğrideki gibi, + uçlar yan yana gelerek overlap yapıyorsa, overlap artmakta; s orbitali p orbitalinin - ucuna yaklaştıkça overlap azalmaktadır. p orbitalleri + uçları yan yana gelerek birbirine yaklaşıyorsa σ bağı oluşur ve overlap-uzaklık grafiği (4) nolu eğrideki gibi olur. s ve p orbitallerinin arasındaki overlap, orbitallerin merkezleri arasındaki açının kosinüsü ile doğru orantılıdır [28]. s-p orbitallerinin overlapı Şekil 3.7 deki gibi gösterilir.



$$S_{ab}(\theta) = S_{ab}(0)\cos\theta$$

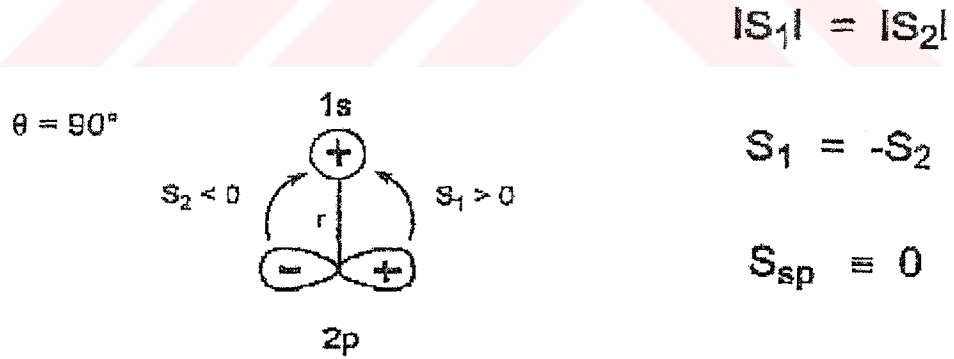
Şekil 3.7. s-p overlapındaki açıya bağlılık

Şekil 3.6 daki (3) nolu egride orbitaller aralarındaki açı 0° olacak şekilde yaklaşmaktadır. s orbitali p orbitaline Şekil 3.8 deki gibi yaklaştığında overlapın değeri sıfırdan büyük olmaktadır.



Şekil 3.8. Açı 0° iken sp overlapı

s ve p orbitalleri arasındaki açı 90° olduğunda ise, overlap şekli aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 3.9. Açı 90° iken sp overlapı

3.2.4. d-d orbitallerinin örtüşmesi



Şekil 3.10. d-d orbitallerinin örtüşmesi (δ overlap)

d-d orbitallerinin örtüşmesi delta overlap adını alır. d-d orbitallerinin örtüşmesi Şekil 3.10 da gösterilmiştir. Diğer örtüşme türlerine göre en az örtüşme delta overlapta görülür. Çünkü etkileşim sırasında orbitaller birbirinden çok uzaktadır.

3.3. Moleküler Orbitalerin Enerji Düzeyleri ve Elektronların Yerleştirilmesi

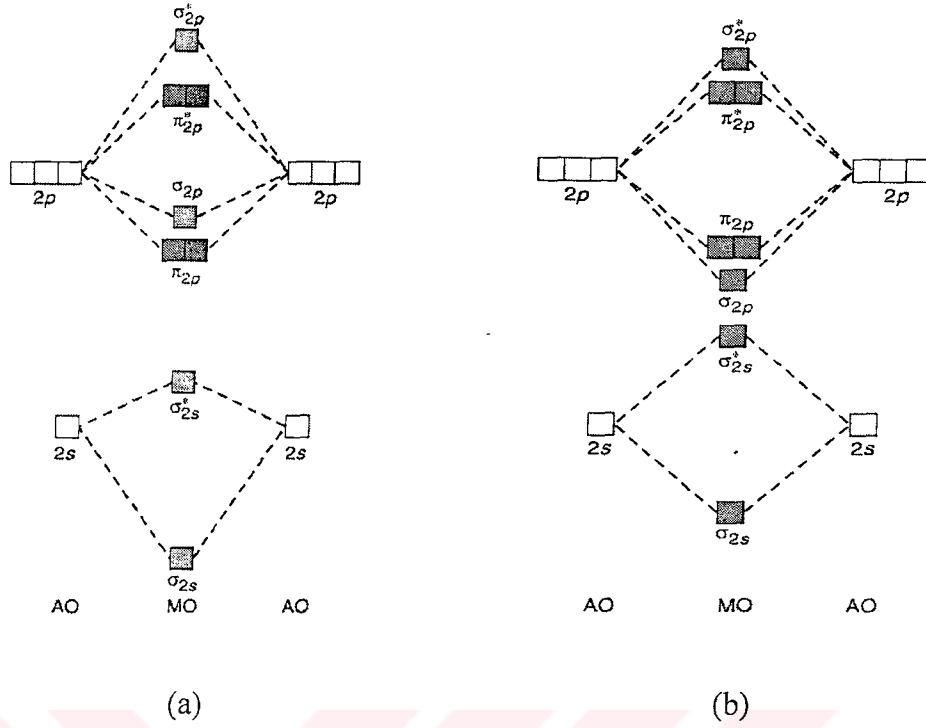
Moleküler orbitallerinin sıralanmasında aşağıdaki genel kurallar uygulanır:

1. Moleküler orbitalinin enerjisi, onu oluşturan atom orbitallerinin enerjisine bağlıdır. s atom orbitallerinin enerjisi, p atom orbitallerinden daha düşük olduğundan, σ_s moleküler orbitali, σ_p moleküler orbitalinden daha düşük enerjilidir.
2. Sigma etkileşimi, pi etkileşiminden daha kuvvetlidir. Bu nedenle, aynı atom orbitallerinden türetilen σ moleküler orbitallerinin enerjisi π moleküler orbitallerinin enerjisinden daha düşüktür. Bağa karşı orbitallerde ise, sıralama bunun tam tersidir. Aynı atom orbitallerinden türetilen π^* moleküler orbitalinin enerjisi, σ^* moleküler orbitalinin enerjisinden daha düşüktür.

X_2 gibi homonükleer moleküllerde, moleküler orbital enerji düzeyleri,

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2pyz} < \sigma_{2px} < \pi_{2pyz}^* < \sigma_{2px}^*$$

sırasına göre artar. Fakat O_2 ve F_2 gibi moleküller için 2s ve 2p enerji aralığı büyüktür. Bu nedenle, π_{yz} ile σ_{2px} enerji düzeyleri yer değiştirir. Diatomik moleküllerde enerji diyagramı Şekil 3.11 deki gibi gösterilir.



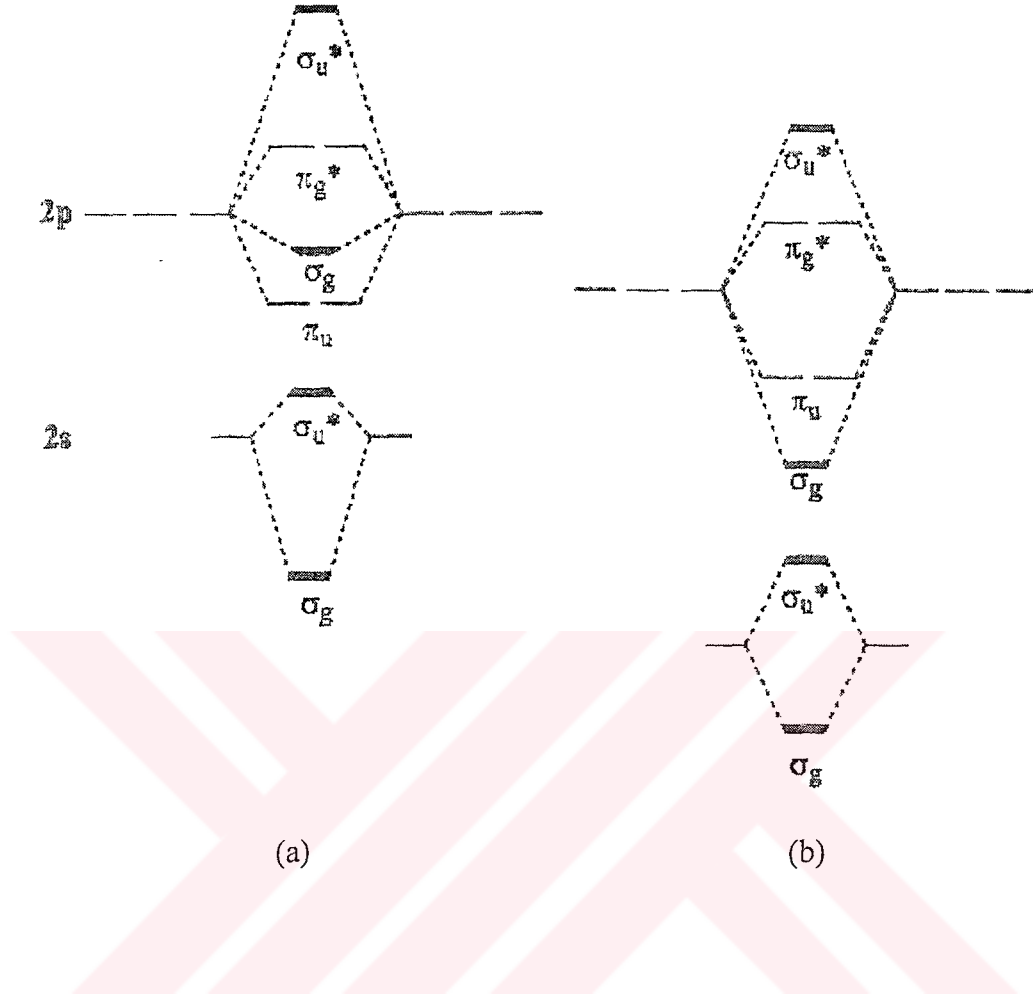
Şekil 3.11 a. Li_2 dan N_2 ye kadar olan MO ler. b. O_2 den sonraki MO ler

Moleküler orbital enerji düzeylerinin bir diğer gösterimi ise;

$$\sigma_g < \sigma_u^* < \pi_u < \sigma_g < \pi_g^* < \sigma_u^*$$

şeklindedir. Bu ifadedeki g harfi “gerade”(çift) anlamına gelmektedir ve molekülün dalga fonksiyonunun orta noktaya göre simetrik olduğunu söylemektedir, u harfi “ungerade” (tek) anlamına gelmektedir ve molekülün dalga fonksiyonu orta noktaya göre simetrik değil anlamına gelmektedir [17].

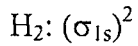
Diatomik moleküllerde kullanılan bir diğer enerji diyagramı aşağıdaki gibi gösterilir.



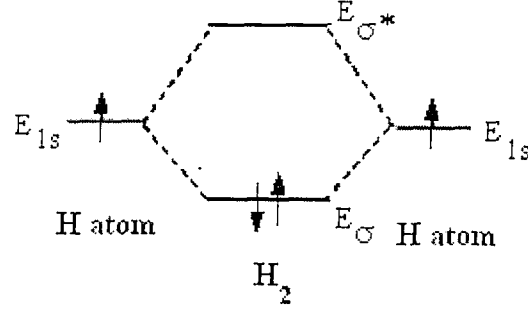
Şekil 3.12 Diatomik moleküllerde kullanılan diğer enerji diyagramı
a. Li₂ dan N₂ ye kadar olan MO ler. b. O₂ den sonraki MO ler

Enerji düzeyleri biliniyorsa, diatomik moleküllerdeki elektron dizilişi kolayca bulunur. Aşağıda bu açıklamaları kolaylaştırıcı birkaç örnek verilmektedir.

Örnek 1: H₂ molekülünde her iki elektron σ_{1s} orbitaline yerleşmiştir. Bu yerleşim $(\sigma_{1s})^2$ şeklinde kısaltılarak gösterilir.



H₂ molekülünün moleküler orbital diyagramı Şekil 3.13 deki gibi gösterilir.



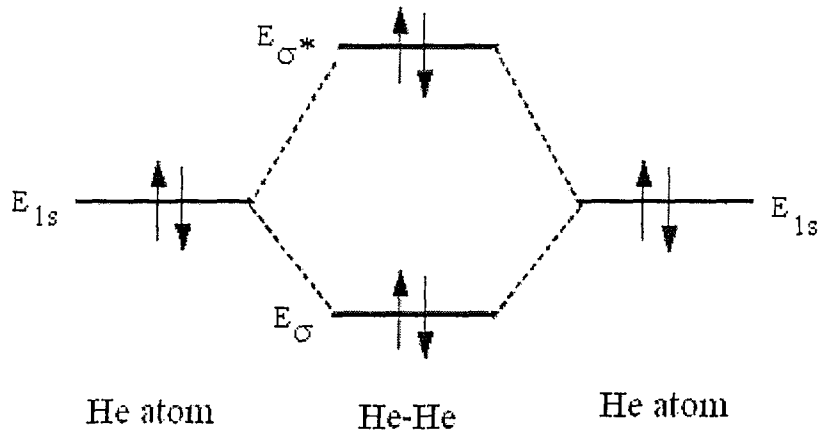
Şekil 3.13. H₂ molekülünün enerji diyagramı

Moleküler orbitallerde bağ sayısı, bağ yapan orbitaldeki elektron sayısı ile, karşı bağ yapan orbitaldeki elektron sayısı arasındaki farkın yarısına eşittir. Bu durumda, H₂ molekülünün bağ sayısı, $(2-0) / 2 = 1$ olarak bulunur.

Enerji diyagramına bakarak molekülün paramagnetik veya diyamagnetik olduğuna da karar verilebilir. Molekülün enerji diyagramında çiftleşmemiş elektron varsa bu molekül paramagnetik, moleküldeki orbitallerin tümü çiftleşmiş elektron içeriyorsa molekül diyamagnetiktir. H₂ molekülündeki tüm elektronlar çiftleştiği için molekül diyamagnetiktir.

Örnek 2: He₂ molekülü 4 tane değerlik elektronu içermektedir.

He₂ molekülünün elektron dizilişi: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$, bağ sayısı ise, $(2-2)/2=0$ dır. Yani He₂ molekülü bağ yapmaz ve molekül diyamagnetiktir.



Şekil 3.14. He₂ molekülünün enerji diyagramı

Heteronükleer iki atomlu (diatomik) moleküllerde bağ orbitali değişikliğe uğrar ve elektronik yük daha çok elektronegatif atom etrafında toplanır. Karşı bağ orbitali için ise durum tam tersidir.

Örnek 3: HCl gibi heteronükleer bir molekül incelendiğinde, s ve p orbitallerinin örtüşmesi görülmektedir. Heteronükleer bir molekül olan HCl molekülünde katsayılar farklı olacağından ψ_{Cl} 'un bağa katkısı, ψ_H ' dan daha fazladır, yani elektron yükü klor atomuna daha yakın bir yerde bulunur, klor atomu daha negatiftir. Böylece HCl gibi moleküllerde kovalent bağ olmakla beraber, bu moleküllerin iyonik özellikleri de vardır. HCl molekülünde oluşan bağ % 52 kovalent, % 48 iyoniktir [17].

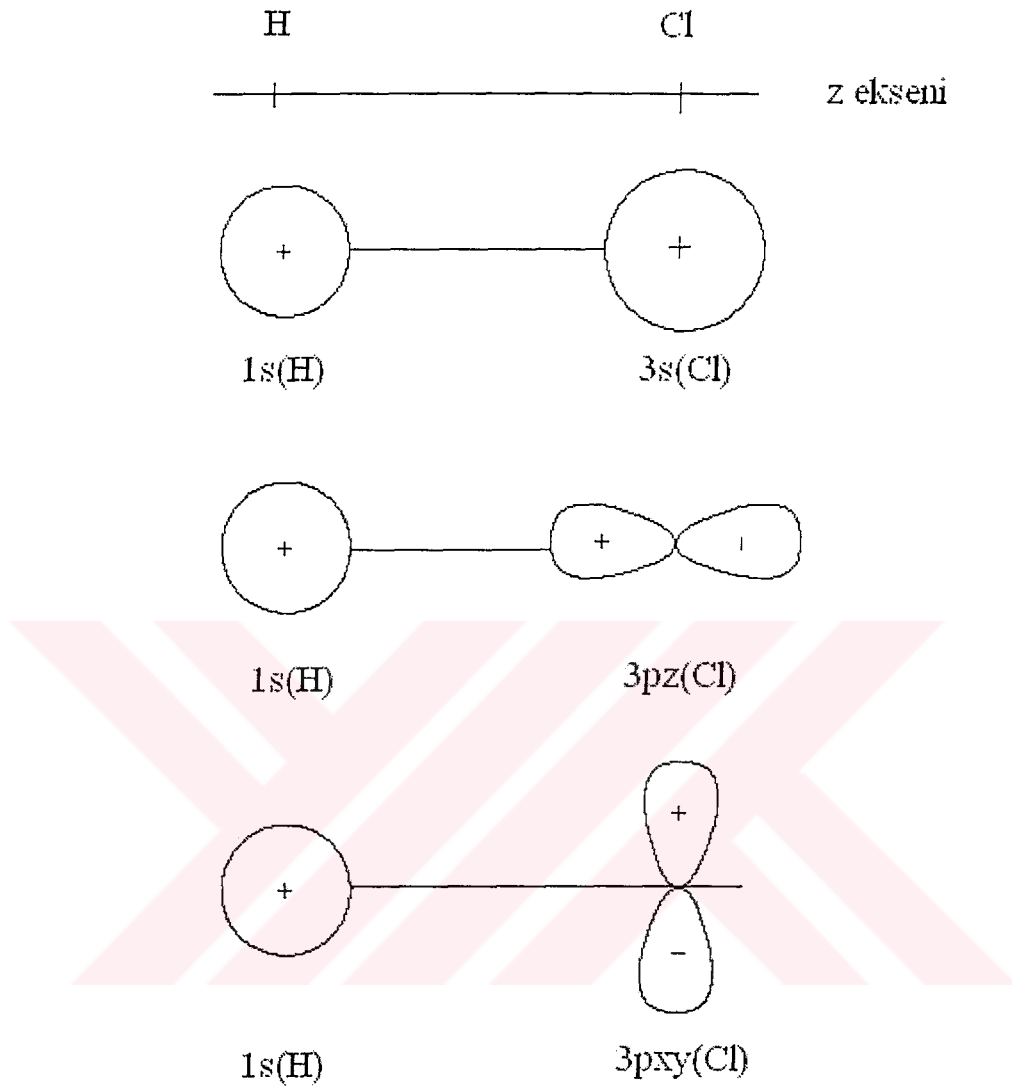
HCl molekülündeki hidrojen ve klorun elektronik konfigürasyonları,

H: $1s^1$

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

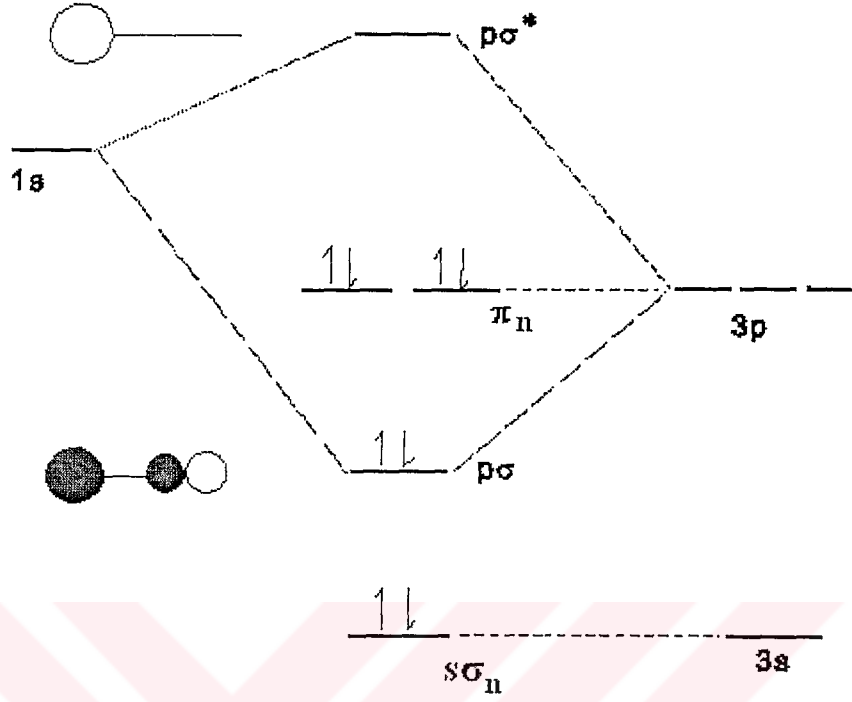
şeklinde yazılır. HCl molekülünde problem, H_{1s} orbitalinin Cl un hangi orbitali ile bağ yapacağına karar vermek olacaktır. Aşağıdaki orbitallerin şekillerinden de anlaşılacağı gibi, Cl' un $3s$ ve $3p_z$ orbitalleri, H' nin $1s$ orbitali ile bağ ve karşı bağ yapabilir. Ancak, $1s$ ile $3s$ arasındaki enerji farkından dolayı, bu orbitaller bağ yapamaz ve nonbonding adını alır. $3p_{x,y}$ ise, H_{1s} orbitali ile sıfır örtüşme meydana getirir, bu bağ nonbonding olarak adlandırılır. Bu durumda, HCl molekülünde tek bağ H_{1s} ile Cl_{3p_z} arasında gerçekleşir.

8HCl molekülünün değerlik orbital overlap şekilleri aşağıdaki gibi gösterilir.



Şekil 3.15. HCl molekülündeki değerlik orbital overlap şekilleri

HCl molekülünün moleküler orbital (MO) enerji diyagramı ise aşağıdaki gibi çizilebilir.



Şekil 3.16. HCl molekülünün MO enerji diyagramı

HCl molekülünde bağ sayısı; $2 - 0 / 2 = 1$ bağ olarak bulunur ve diyamagnetiktir.

4. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİDE KULLANILAN MATEMATİKSEL YÖNTEMLER

Moleküler orbital teoride kullanılan farklı matematiksel yöntemler bulunmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Varyasyon Yöntemi
2. Pertürbasyon Yöntemi

4.1. Varyasyon Yöntemi

Varyasyon yöntemine göre uygun dalga fonksiyonu seçilir ve bu fonksiyonun Schrödinger denklemi çözülerek bir enerji değeri bulunur. Varyasyon yöntemine göre hesaplanan enerji değeri, gerçek değerinden daha büyük olacaktır. Çeşitli dalga fonksiyonları seçilerek bulunan enerji değerleri arasından en küçük olanı, gerçek değere en yakın olan değer olacaktır. Bu şekilde devam edilirse, doğru dalga fonksiyonu bulunduğu anda, bunun vereceği enerji aradığımız enerji değeri olacaktır. Varyasyon yönteminin amacı, bir molekülün enerjisini gerçek değerine en yakın olarak bulmaktır.

Matematiksel olarak moleküler orbital dalga fonksiyonunun hesabındaki katsayılar, moleküler orbitalin enerjisi en düşük değer alacak şekilde seçilmelidir [1]. Eşitlik (4.1) varyasyon yöntemi olarak bilinmektedir [29,30]

$$E = \frac{\int \psi_{mo}^* H \psi_{mo} d\tau}{\int \psi_{mo}^* \psi_{mo} d\tau} \geq E_0 \quad (4.1)$$

Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO)' ya göre molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır [31].

$$\psi = c_1 X_1 + c_2 X_2 + \dots + c_n X_n \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.2) de, ψ moleküler dalga fonksiyonu, X_1, X_2, \dots, X_n atomik dalga fonksiyonları, c_1, c_2, \dots, c_n ise katsayılarıdır.

Molekül orbitallerinin oluşmasında ne kadar çok atom orbitali hesaba katılırsa elde edilecek sonucun doğruluğu o kadar yüksek olur. Moleküler dalga fonksiyonlarını elde edebilmek için katsayıları hesaplamak gerekir [32]. Her molekül orbitali için farklı olan bu katsayıların hesabında varyasyon yöntemi kullanılır.

Dalga fonksiyonun karesi, $\int \Psi^2 d\tau$ ise, elektronun uzayda bulunma olasılığıdır. Bir elektronun tüm uzayda bulunma olasılığı 1 dir. Buna "normalizasyon şartı" denir.

Normalizasyon şartı ;

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (4.3)$$

şeklinde yazılmaktadır.

Moleküler orbital dalga fonksiyonu, atomik orbital dalga fonksiyonlarının bileşimi olarak yazılıp eşitlik (4.4) de yerine konulur ve gerekli işlemler yapılırsa toplam olasılık,

$$\int \psi^2 d\tau = \int (\sum c_i \cdot \varphi_i)^2 d\tau = \int (c_1^2 \varphi_1^2 + c_2^2 \varphi_2^2 + \dots + 2c_1 c_2 \varphi_1 \varphi_2 + \dots) d\tau = 1 \quad (4.4)$$

şeklinde bulunur.

Molekül dalga fonksiyonu ψ_{mo} olan bir sistemin enerjisi, varyasyon ilkesine göre aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$E = \frac{\int \psi_{mo}^* H \psi_{mo} d\tau}{\int \psi_{mo}^* \psi_{mo} d\tau} = \frac{\int ((c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots)^* H (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots)) d\tau}{\int ((c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots)^* (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots)) d\tau} \quad (4.5)$$

Eşitliklerin daha anlaşılır olması için, ortaya çıkan integraller aşağıdaki gibi sembollerle gösterilir.

$$\begin{aligned} \int \varphi_i H \varphi_i d\tau = H_{ii} \quad \text{ve} \quad \int \varphi_i^2 d\tau = S_{ii} \\ \int \varphi_i H \varphi_j d\tau = H_{ij} \quad \text{ve} \quad \int \varphi_i \varphi_j d\tau = S_{ij} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Bu integraller, moleküler orbital teoride kullanılan temel integrallerdir [33].

$H_{11} = H_{22} = \int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau = \int \varphi_2 H \varphi_2 d\tau =$ Coulomb etkileşmesi (Coulomb integrali), atomik orbitaldeki elektronun enerjisini verir.

$H_{12} = H_{21} = \int \varphi_1 H \varphi_2 d\tau =$ Rezonans etkileşmesi (Rezonans integrali), elektronların iki çekirdek arasında alınış verilmiş enerjisini gösterir.

$$S_{11} = S_{22} = \int \varphi_1 \cdot \varphi_1 d\tau = \int \varphi_2 \cdot \varphi_2 d\tau = 1$$

$S_{12} = S_{21} = \int \varphi_1 \cdot \varphi_2 d\tau = S =$ Overlap etkileşmesi (Overlap integrali) adını alır. Overlap integrali, orbitallerin ne kadar örtüştüğünü gösterir. Bu kısaltmalarla enerji eşitliği yeniden yazılabilir.

$$E = \frac{\int (c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} + \dots) d\tau}{\int (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} + \dots) d\tau} \quad (4.7)$$

Enerji eşitliğinin c_1, c_2, \dots katsayılarına göre türevini alarak, enerjiyi minimum yapan katsayıların değerleri bulunabilir.

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \Rightarrow c_1 \cdot H_{11} + c_2 \cdot H_{12} + \dots = E (c_1 \cdot S_{11} + c_2 \cdot S_{12} + \dots) = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad \Rightarrow c_1 \cdot H_{21} + c_2 \cdot H_{22} + \dots = E (c_1 \cdot S_{21} + c_2 \cdot S_{22} + \dots) = 0$$

Bulunanlar seküler determinant formunda yazılabilir. Katsayıların oluşturduğu determinant sifira eşit olmalıdır.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E.S_{11} & H_{12} - E.S_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - E.S_{21} & H_{22} - E.S_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & H_{2n} - ES_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{n1} - E.S_{n1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & H_{nn} - E.S_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{vmatrix} = 0 \quad (4.9)$$

Bu determinant açıldığında, n tane denklem ve n tane enerji değeri bulunur. Bu işlemlerden elde edilen enerji değerleri, moleküler sistemin gerçek enerji değerleri değildir. Çünkü enerji başlangıçta atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak tahmin edilen moleküler dalga fonksiyonuna göre hesaplanmıştır. Hesaplanan enerji değerleri gerçek değere oldukça yakındır. Seküler determinantın çözülebilmesi için H_{11} , H_{12} veya S_{11} , S_{12} sembolleri ile gösterilen integrallerin değerlerinin bilinmesi gerekir. Çok elektronlu sistemler için bu determinantın çözümü zor olduğundan bu işlemlerden sonra bir başka moleküler orbital yaklaşımı olan, Hückel yaklaşımı uygulanmaktadır.

4.1.1. Hückel moleküler orbital yaklaşımı

Hückel yaklaşımı, seküler determinanttaki integrallerin çözümü güçlük gösterdiğinden Hückel tarafından geliştirilmiş bir yaklaşımdır [34, 35].

Hückel yaklaşımları aşağıdaki gibi yazılabilir [1, 36]:

1. S_{ij} şeklindeki integrallere “overlap integralleri” denir. Overlap integralleri, elektronların i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir.

$i=j$ ise, atomik orbital dalga fonksiyonları normalize fonksiyonlar olduklarından overlap integrali $S_{ij}=1$ dir.

$i \neq j$ ise, moleküler orbitalin oluşumunda iki farklı atomun orbitalleri kullanılmaktadır. Atomlar birbirinden uzaklaştıkça, overlap integralinin değeri sifira yaklaşır.

Hückel yaklaşımlarına göre i ve j farklı atomlar olduklarında overlap integrali sıfır kabul edilir. Atomlar farklı bile olsalar aralarında bir bağ var ise, birbirlerine yakın mesafelerde yer alırlar ve $S_{ij} \neq 0$ dır. Fakat birbirine bağlı olan atomlar için çakışma integralinin sıfır olarak kabul edilmesi moleküler orbital hesaplarını fazla etkilemez.

2. $i = j$ için; $H_{ii} = \int X_i \cdot X_i d\tau$, Coulomb integrali, α ile sembolize edilir [37].

$H_{ii} = \alpha$ (α , çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır).

$i \neq j$ için; $H_{ij} = \int X_i \cdot X_j d\tau$, rezonans integrali, β ile gösterilir. Rezonans integralleri, elektronların i ve j atomlarının ikisinin birden etki alanı içindeki enerjilerini gösterirler. Rezonans integralinin değeri atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Atomlar arasında bağ yok ise, atomik orbitallerin etkileşimi çok küçüktür. Hückel yaklaşımlarında bu küçük etkileşim sıfır olarak kabul edilir.

$H_{ij} = 0$ (i ve j arasında bağ yok ise)

Çok atomlu bir molekülde bulunan bütün bağların rezonans integralleri birbirinin aynı ise bu bağların uzunlukları birbirine eşit, moleküldeki çekirdeklerin hepsi birbirinin aynı ve moleküldeki tüm bağlar aynı cinsteki atomik orbitallerden meydana gelmiş demektir. α ve β elektronların enerjisini gösterdiğinden ikisi de negatif büyüklüklerdir [38].

Hückel yaklaşımları ise şöyle özetlenebilir [39]:

$$H_{ii} = \alpha \quad (i = j \text{ ise})$$

$$H_{ij} = \beta \quad (i \neq j \text{ ise}) \text{ (birbirine bağlı atomlar için)}$$

$$H_{ij} = 0 \quad (\text{birbirine bağlı olmayan atomlar için})$$

$$S_{ij} = 1 \quad (i = j \text{ ise})$$

$$S_{ij} = 0 \quad (i \neq j \text{ ise})$$

Hückel yaklaşımlarındaki değerler, determinant (4.10) da yerine yazılırsa,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4.10)$$

elde edilir. Buradan enerji değerleri, α ve β cinsinden bulunur. Bu değerlerin katsayı ve işaretlerine bakılarak enerjiler hakkında yorum yapılabilir. Enerjilerin bağ yapan, antibağ yapan veya bağ yapamayan özellikte olduğu söylenebilir.

4.1.2. Semi empirical yaklaşımlar

Bir başka moleküler orbital yaklaşımı ise semi empirical moleküler orbital yaklaşımıdır. Deneysel çalışmalar sırasında ortaya çıkan problemlere cevap vermekte kullanılan bir yaklaşımdır. Semi empirical moleküler orbital teori, oldukça büyük geometriye sahip moleküllerin özelliklerini incelemeye kullanılır.

4.2. Pertürbasyon Yöntemi

Varyasyon yönteminin yanında, karmaşık sistemleri açıklamak için kullanılan başka bir yöntemde “*pertürbasyon yöntemi*” dir. Bir elektriksel veya magnetik alanın atomun özdeğer ve özfonksiyonlarına etkisi bulunmak istenirse o zaman pertürbasyon yöntemi uygulanabilir [40].

Pertürbasyon yöntemine göre, bilinen bir sistem için yazılan Schrödinger denkleminin tam doğru çözümüne küçük terimler eklenerek benzeri sistemlerin yaklaşık çözümleri bulunmaktadır.

Bu çalışmada, basit moleküller incelendiği için pertürbasyon yöntemi yer almamaktadır.

4.3. Hidrojen Molekülünün Moleküler Orbital Teoriye Göre İncelenmesi

Basit bir molekül olan hidrojen molekülü moleküler orbital teoriye göre incelenebilir. Bu örnekte, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu prensibinden yola çıkarak, Hückel yaklaşımı ve varyasyon yöntemi kullanılmaktadır. Hidrojen molekülünün moleküler orbitalleri, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu prensibine göre aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi_j^{MO} = C_{jr} \cdot \phi_r + C_{js} \cdot \phi_s \quad (4.11)$$

Eşitlik (4.11) de ϕ_r , r atomundaki atomik orbital, ϕ_s , s atomundaki atomik orbital, C_{jr} ve C_{js} ise katsayılar adını almaktadır. Her hidrojen atomunda yalnızca bir tane atomik orbital bulunduğundan, hidrojen molekülü için iki dalga fonksiyonu yazılabilir. Hidrojen molekülünün moleküler orbital dalga fonksiyonları işlemleri kolaylaştırmak için katsayılar ihmal edildiğinde en basit biçimde,

$$\psi_1^{MO} = \phi_r + \phi_s \quad (4.12)$$

$$\psi_2^{MO} = \phi_r - \phi_s$$

şeklinde yazılabilir. Bu dalga fonksiyonlarına bakılarak, moleküler orbitallerin enerjileri bulunur. Birinci dalga fonksiyonu, ψ_1^{MO} için;

$$H \psi_1^{MO} = E_1 \psi_1^{MO} \quad (4.13)$$

olarak yazılır. Her iki tarafı, ψ_1^{MO} ile çarparak ve integral alarak, eşitlik (4.13) den enerji terimi çekilirse [41],

$$E_1 = \frac{\int_0^\infty \psi_1^{MO} H \psi_1^{MO} d\tau}{\int_0^\infty (\psi_1^{MO})^2 d\tau} \quad (4.14)$$

elde edilir. Eşitlik (4.14) de, ψ_1^{MO} , $\psi_1^{MO} = \phi_r + \phi_s$ olarak yerine yazılırsa,

$$E_1 = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int ((\phi_r + \phi_s) H (\phi_r + \phi_s)) d\tau}{\int (\phi_r + \phi_s)^2 d\tau} \quad (4.15)$$

$$E_1 = \frac{\int (\phi_r H \phi_r) d\tau + \int (\phi_s H \phi_s) d\tau + 2 \int (\phi_r H \phi_s) d\tau}{\int \phi_r^2 d\tau + \int \phi_s^2 d\tau + 2 \int (\phi_r \phi_s) d\tau}$$

bulunur. Eşitlik (4.15) de, Hückel yaklaşımında kullanılan kısaltmalar yapılabilir.

$$\begin{aligned} \alpha &= \int (\phi_r H \phi_r) d\tau = \int (\phi_s H \phi_s) d\tau \\ \beta &= \int (\phi_r H \phi_s) d\tau \\ S &= \int (\phi_r \phi_s) d\tau \end{aligned} \quad (4.16)$$

ϕ_r ve ϕ_s normalize edildiğinde, enerji değeri;

$$E_1 = \frac{2\alpha + 2\beta}{2 + 2S} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (4.17)$$

olarak elde edilir.

Eşitlik (4.17) de kullanılan α , coulomb integrali adını alır, negatiftir [42] ve değerlik bağ yönteminden farklı olarak hidrojenin 1s elektronunun kendi çekirdek alanındaki enerjisi olarak tanımlanır [1]. β , bağ veya exchange integralidir, negatiftir [43,44]. β integrali için fiziksel bir tanımlama yapmak oldukça zor olsa da [45-47], her iki çekirdek alanındaki elektronların yer değiştirmesi sırasındaki enerji azalması olarak tanımlanabilir. S, overlap integralidir.

Eğer $S \neq 0$ ise, $\beta < 0$ tir ve S arttıkça β daha da negatif olur. Bu durumda, E_1 enerjisi bağ yapan dalga fonksiyonunun enerjisidir.

İkinci moleküler orbital olan,

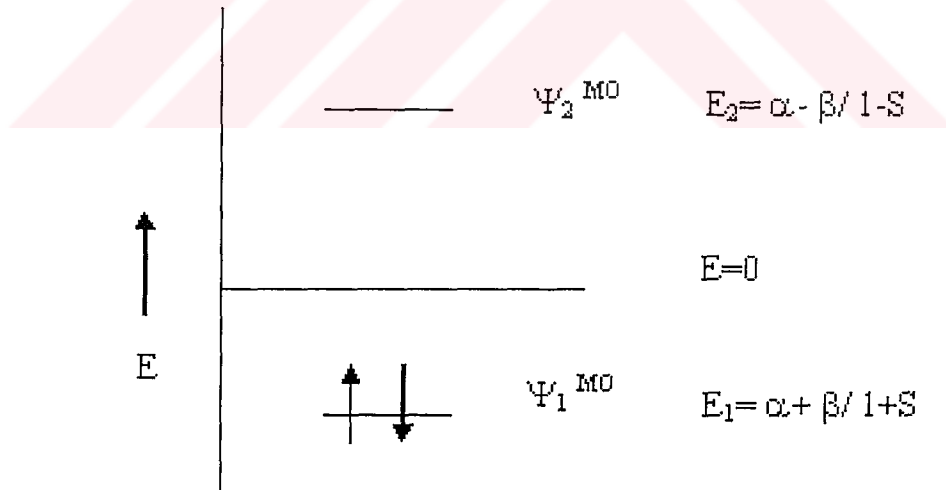
$$\psi_2^{MO} = \phi_r - \phi_s \quad (4.18)$$

incelendiğinde, aynı işlemler takip edilirse, ikinci moleküler orbitalin enerjisi,

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (4.19)$$

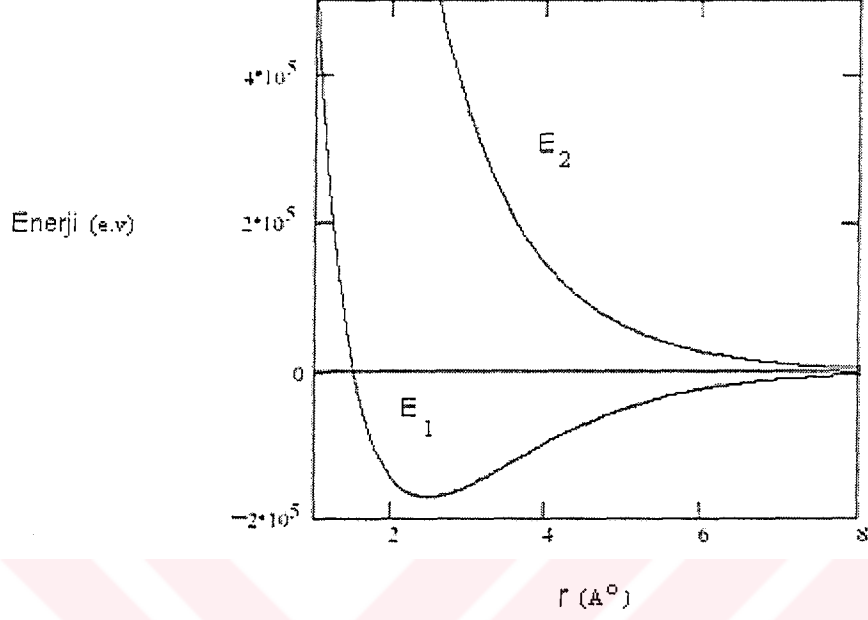
olarak bulunur. Genel olarak, β , α ' dan mutlak büyüklükçe daha büyük olduğundan E_2 enerjisi pozitif olarak bulunur ve ψ_2^{MO} , bağ yapmayan dalga fonksiyonu adını alır.

Hidrojen molekülündeki elektronların iki enerji seviyesi Şekil 4.1 deki gibi gösterilebilir. Hidrojen molekülündeki iki elektron zıt spinli olarak en düşük enerji seviyesine yerleşir [48].



Şekil 4.1. H₂ molekülünün enerji seviyesi

Hidrojen molekülünde, enerjinin uzaklığa bağlı değişimi grafiği, Şekil 4.2 deki gibi çizilebilir [49,50].



Şekil 4.2. Hidrojen molekülünün enerji-uzaklık değişimi grafiği

r uzaklığı azaldıkça, E_1 enerjisi minimum değer almaktadır ve E_1 enerjisinin dalga fonksiyonu bağ oluşumunu göstermektedir [20].

5. ORBİTALLER ARASINDAKİ ÖRTÜŞMENİN (OVERLAP) İNCELENMESİ

5.1. Aynı Tip (Homonükleer) Orbitaler Arası Overlap

Bu bölümde aynı tip orbitaler arasındaki overlap, en basit molekül olan iki atomlu bir molekül için incelenmiştir. Molekül incelenirken öncelikle overlapın olmadığı durum, daha sonra ise, overlapın olduğu durum incelenerek, her iki durumda da enerji grafikleri çizilmiş ve overlap yapan molekülün enerjisi ve kararlılığı araştırılmıştır.

Homonükleer iki atomlu bir molekül aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 5.1. İki atomlu homonükleer molekülün şematik gösterimi

5.1.1. Overlap integralinin ihmal edildiği yaklaşım ($S=0$)

İlk yaklaşımda, moleküldeki overlap integrali ihmal edilmektedir. İşlemler sırasında, ilk bölümde anlatılan, varyasyon yöntemi, Hückel yaklaşımları kullanılmıştır.

İlk olarak, iki atomlu molekülün dalga fonksiyonu yazılabilir.

$$\psi_{mo} = a \varphi_1 + b \varphi_2 \quad (5.1)$$

Schrödinger dalga denklemi yazılarak enerji eşitliğine ulaşılır.

$$H\psi = E\psi \quad (5.2)$$

Buradan enerji eşitliği,

$$E = \frac{\int (a^2(\varphi_1 H \varphi_1) + 2ab(\varphi_1 H \varphi_2) + b^2(\varphi_2 H \varphi_2)) d\tau}{\int (a^2(\varphi_1^2) + 2ab(\varphi_1 \varphi_2) + b^2(\varphi_2^2)) d\tau} \quad (5.3)$$

olarak bulunur. Enerji yazılırken, bazı sembolik gösterimler kullanılarak ifade daha basit şekilde yazılır.

$$E = \frac{\int (a^2 H_{11} + 2ab.H_{12} + b^2.H_{22}) d\tau}{\int (a^2 S_{11} + 2ab.S_{12} + b^2.S_{22}) d\tau} \quad (5.4)$$

Enerjiyi minimum yapan katsayı değerlerine ulaşmak için, enerjinin katsayılara göre türevi alınıp, sıfıra eşitlendiğinde,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial a} = 0 &\Rightarrow a.H_{11} + b.H_{12} = E.(a.S_{11} + b.S_{12}) = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial b} = 0 &\Rightarrow a.H_{21} + b.H_{22} = E.(a.S_{21} + b.S_{22}) = 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

elde edilir. Bulunan denklemler, determinant formunda yazılır.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E.S_{11} & H_{12} - E.S_{12} \\ H_{21} - E.S_{21} & H_{22} - E.S_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = 0 \quad (5.6)$$

Bundan sonraki işlemlerde aşağıdaki yaklaşımlar kullanılmaktadır.

$$\begin{aligned}H_{11} &= H_{22} = \alpha \\H_{12} &= H_{21} = \beta \\S_{11} &= 1 \\S_{12} &= S_{21} = 0\end{aligned}\tag{5.7}$$

(5.7) deki yaklaşımlar determinanтта yerine yazılırsa,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0\tag{5.8}$$

bulunur. Determinant değeri sifıra eşitlendiğinde, enerjiler aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$\begin{aligned}E_1 &= \alpha + \beta \\E_2 &= \alpha - \beta\end{aligned}\tag{5.9}$$

Energiler determinanтта yerine yazıldığında, enerjiyi minimum yapan katsayı değerlerine ulaşılabilir.

$$\begin{vmatrix} -\beta & \beta \\ \beta & -\beta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = 0\tag{5.10}$$

Normalizasyon şartı uygulandığında, katsayılar bulunur.

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1\tag{5.11}$$

E_1 enerjisi için katsayılar, aşağıdaki değerleri alır.

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

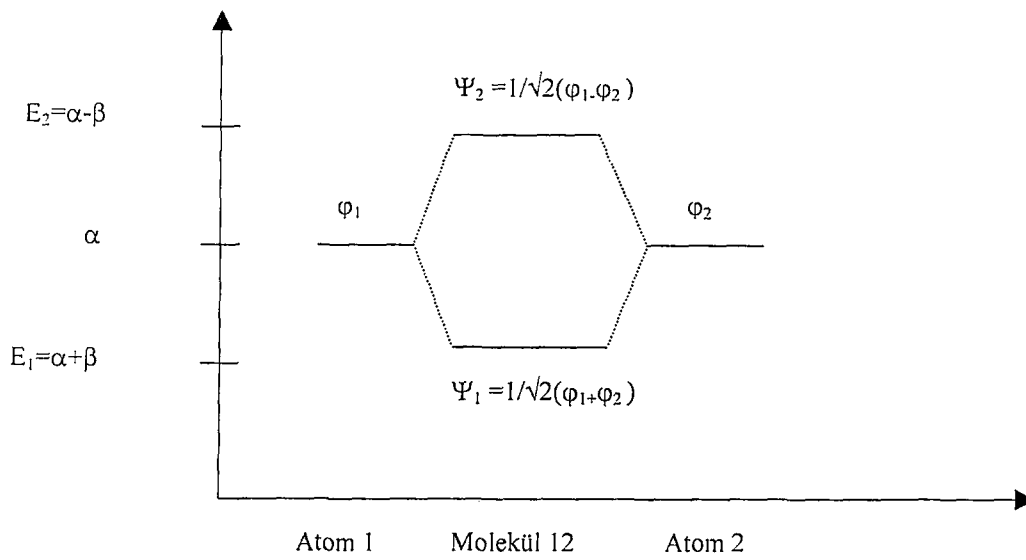
E_2 enerjisi içinde aynı işlemler takip edildiğinde katsayılar, aşağıdaki değerleri almaktadır.

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad b = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Her iki enerji değeri içinde dalga fonksiyonları eşitlik (5.12) deki gibi yazılmaktadır. Ψ_1 dalga fonksiyonu, bağ yapan (bonding), Ψ_2 dalga fonksiyonu ise bağ yapmayan (antibonding) adını alır [51].

$$\begin{aligned} E_1 = \alpha + \beta \quad \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{bonding} \\ E_2 = \alpha - \beta \quad \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{antibonding} \end{aligned} \quad (5.12)$$

İki atomlu molekülde overlap yok iken, enerji diyagramı Şekil 5.2 deki gibi gösterilmektedir.



Şekil 5.2. İki atomlu molekülde ($S=0$) iken enerji diyagramı

5.1.2. Overlap integralinin ihmal edilmediği yaklaşım ($S \neq 0$)

Bu bölümde de, eşitlik (5.1-5.5) de yapılan işlemler tekrarlanmaktadır. Bulunan denklemler determinanтта yerine yazıldığında,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E.S_{11} & H_{12} - E.S_{12} \\ H_{21} - E.S_{21} & H_{22} - E.S_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = 0 \quad (5.13)$$

elde edilir. Determinantın çözümünü kolaylaştırmak için aşağıdaki kısaltmalar yapılabilir. Bu kez overlap sıfır değil, S değeri almaktadır.

$$H_{12} = H_{21} = \alpha$$

$$H_{11} = H_{22} = \beta \quad (5.14)$$

$$S_{12} = S_{21} = S$$

Kısaltmalar determinanтта yerine yazılırsa,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E.S \\ \beta - E.S & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.15)$$

elde edilir. Determinant açıldığında, enerji değerine ulaşılmaktadır.

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (5.16)$$

Aynı işlemler takip edildiğinde, E_2 değeri de bulunur.

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (5.17)$$

Enerjiyi minimum yapan katsayıları bulmak için, enerjiler determinantta yerine yazılır.
 E_1 için.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \left(\frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right) & \beta - \left(\frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right) \cdot S \\ \beta - \left(\frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right) \cdot S & \alpha - \left(\frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.18)$$

bulunur. Sonuç olarak E_1 enerjisi için katsayılar $a=b$ olarak bulunur.

Normalizasyon şartı uygulandığında, katsayı değerlerine ve dalga fonksiyonlarına ulaşılır.

E_1 için;

$$a = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} = b$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad (5.19)$$

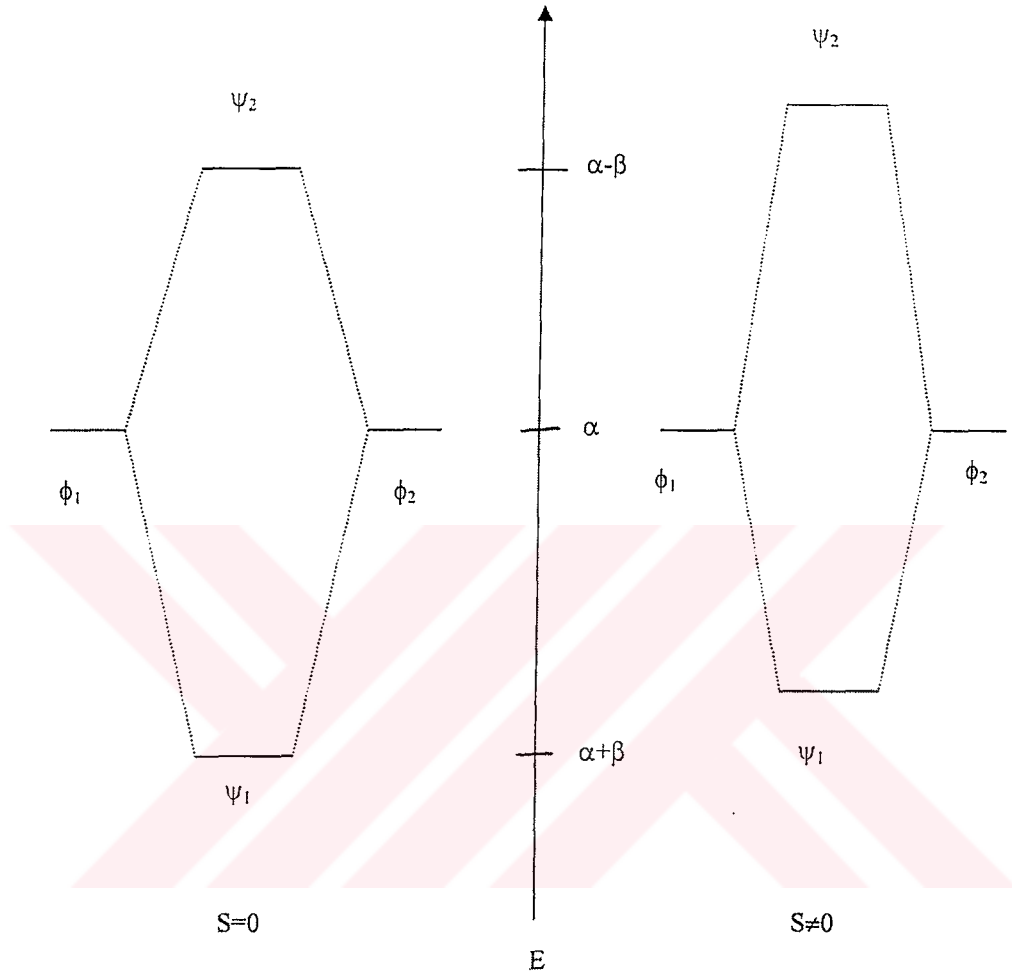
E_2 için;

$$a = -b = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (5.20)$$

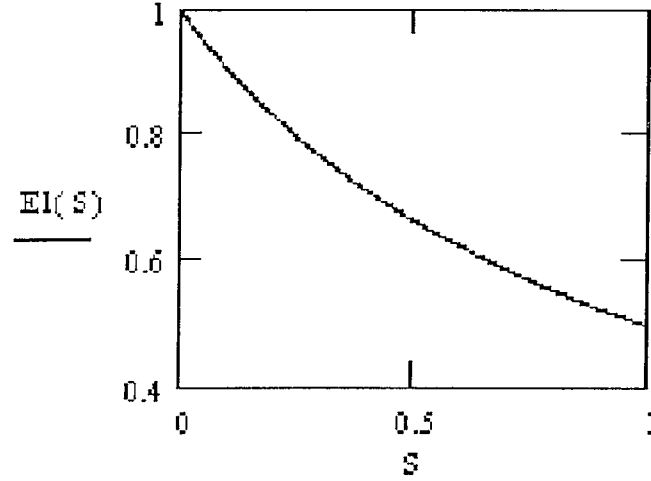
bulunur.

Overlap yok iken ($S=0$) ve overlap var iken ($S \neq 0$) enerji diyagramını aşağıdaki gibi çizilmektedir [52].



Şekil 5.3.Overlap yok iken ($S=0$) ve var iken ($S \neq 0$) enerji diyagramını

E_1 enerji değerinin overlapa göre değişimi grafiği aşağıdaki gibi çizilebilir.



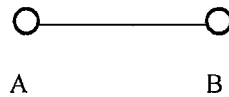
Şekil 5.4. Homonükleer moleküllerde enerjinin overlapa göre değişimi

Şekil 5.4 den de anlaşılacağı gibi, overlap arttıkça enerji değeri giderek azalmaktadır. E_1 bağ yapan dalga fonksiyonunun enerjisi, E_2 ise bağ yapmayan dalga fonksiyonunun enerjisidir. S maksimum 1 değerini alır ve E_1 enerjisinde yerine yazıldığında, enerji yarıya iner. Bu durumda overlap işlemlere katıldığında, enerjinin azaldığı söylenebilir.

5.2. Farklı Tip (Heteronükleer) Orbitaler Arası Overlap

5.2.1. Overlap integralinin ihmal edildiği yaklaşım ($S=0$)

Şekil 5.5 de iki atomlu heteronükleer molekül gösterilmektedir.



Şekil 5.5. İki atomlu heteronükleer molekülün şematik gösterimi

Farklı tip orbitaler arasındaki overlap incelenirken, eşitlik (5.1-5.5) deki işlemler sırasıyla tekrarlanır.

İki atomlu molekülün dalga fonksiyonu aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\Psi_{mo} = a \varphi_1 + b \varphi_2 \quad (5.21)$$

Schrödinger dalga denklemi yazılarak enerji eşitliğine ulaşılır.

$$H\Psi = E\Psi \quad (5.22)$$

Buradan,

$$E = \frac{\int (a^2 (\varphi_1 \cdot H \cdot \varphi_1) + 2ab (\varphi_1 \cdot H \cdot \varphi_2) + b^2 (\varphi_2 \cdot H \cdot \varphi_2)) d\tau}{\int (a^2 (\varphi_1^2) + 2ab (\varphi_1 \cdot \varphi_2) + b^2 (\varphi_2^2)) d\tau} \quad (5.23)$$

elde edilir.

Enerji yazılırken eşitlik (4.6) daki sembolik gösterimler kullanılarak ifade basitleştirilir.

$$E = \frac{\int (a^2 H_{11} + 2ab H_{12} + b^2 H_{22}) d\tau}{\int (a^2 S_{11} + 2ab S_{12} + b^2 S_{22}) d\tau} \quad (5.24)$$

Energileri minimum yapan katsayı değerlerine ulaşmak için enerjinin katsayılara göre türevi alınarak sıfıra eşitlenir.

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0 \quad \Rightarrow a.H_{11} + b.H_{12} = E.(a.S_{11} + b.S_{12}) = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial b} = 0 \quad \Rightarrow a.H_{21} + b.H_{22} = E.(a.S_{21} + b.S_{22}) = 0 \quad (5.25)$$

Bulunanlar determinanтта yerine yazılır.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E.S_{11} & H_{12} - E.S_{12} \\ H_{21} - E.S_{21} & H_{22} - E.S_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = 0 \quad (5.26)$$

Determinant (5.26) daki kısaltmalar yapılırken farklı orbitaller incelendiği için H_{11} ve H_{12} farklı şekilde adlandırılmaktadır. Determinant (5.26) daki kısaltmalar aşağıda gösterilmiştir.

$$\begin{aligned} S_{12} &= 0 \\ S_{11} &= S_{22} = 1 \\ H_{11} &= \alpha_1 \\ H_{22} &= \alpha_2 \\ H_{12} &= H_{21} = \beta \end{aligned} \quad (5.27)$$

(5.27) deki kısaltmalar, determinant (5.26) da yerine yazıldığında,

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = 0 \quad (5.28)$$

elde edilir. Determinant açıldığında, enerjiler aşağıdaki gibi bulunur.

$$E_{1,2} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm (\alpha_1 - \alpha_2) + \frac{2\beta^2}{(\alpha_1 - \alpha_2)} \quad (5.29)$$

$$E_1 = \alpha_1 + \frac{\beta^2}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (5.30)$$

$$E_2 = \alpha_2 - \frac{\beta^2}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (5.31)$$

Eşitlik (5.28) deki işlemler takip edildiğinde, katsayılar arasındaki eşitliğe ulaşılr.

E_1 için;

$$b = a \cdot \frac{\beta}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (5.32)$$

Dalga fonksiyonlarının katsayı değerleri arasındaki ilişki eşitlik (5.32) deki gibi elde edildikten sonra normalizasyon şartı uygulanarak katsayılar bulunur.

Katsayı değerleri eşitlik (5.33) deki gibi bulunur.

$$a = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\beta}{\alpha_1 - \alpha_2} \right)^2}} \quad (5.33)$$

$$b = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + \beta^2}}$$

Katsayılar, dalga fonksiyonlarında yerine yazıldığında, dalga fonksiyonu

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + \beta^2}} \cdot (\varphi_1 + \beta \cdot \varphi_2) \quad (5.34)$$

elde edilir.

E_2 için aynı işlemler uygulandığında,

$$a = -\frac{\beta}{\sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + \beta^2}}$$

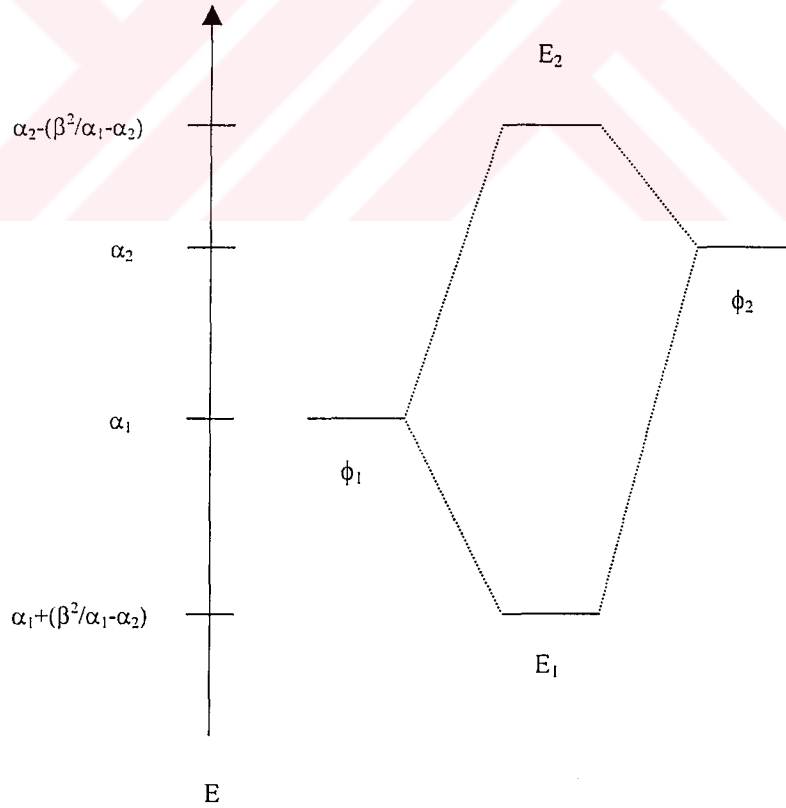
(5.35)

$$b = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + \beta^2}}$$

elde edilir. İkinci dalga fonksiyonu ise, eşitlik (5.36) daki gibi elde edilir.

$$\Psi_2 = -\frac{\beta}{\sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + \beta^2}} + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + \beta^2}} \cdot \phi_2 \quad (5.36)$$

Enerji diyagramı Şekil 5.6 daki gibi çizilir [53].



Şekil 5.6. Heteronükleer moleküllerde $S=0$ iken enerji diyagramı

Şekil 5.6 dan da anlaşılacağı gibi, E_1 enerjisi E_2 den daha düşük bir enerjidir. Bu nedenle elektronlar öncelikle E_1 enerjisini tercih edeceklerdir. Bu enerjinin sahip olduğu dalga fonksiyonu, bağ yapan orbital dalga fonksiyonu, E_2 nin dalga fonksiyonu ise bağ yapmayan dalga fonksiyonu adını alır.

5.2.2. Overlap integralinin ihmal edilmediği yaklaşım ($S \neq 0$)

Eşitlik (5.1-5.5) deki işlemler, overlap integrali ihmal edilmeden tekrarlanmaktadır. Determinant (5.6) da yapılacak olan kısaltmalar, aşağıdaki gibi gösterilir. Overlap ihmal edilmediğinden, S_{11} ve S_{22} yerine S değeri kullanılır.

$$\begin{aligned}
 S_{12} &= 0 \\
 S_{11} &= S_{22} = S \\
 H_{11} &= \alpha_1 \\
 H_{22} &= \alpha_2 \\
 H_{12} &= H_{21} = \beta
 \end{aligned} \tag{5.37}$$

Kısaltmalar determinant (5.6) da yerine yazıldığında,

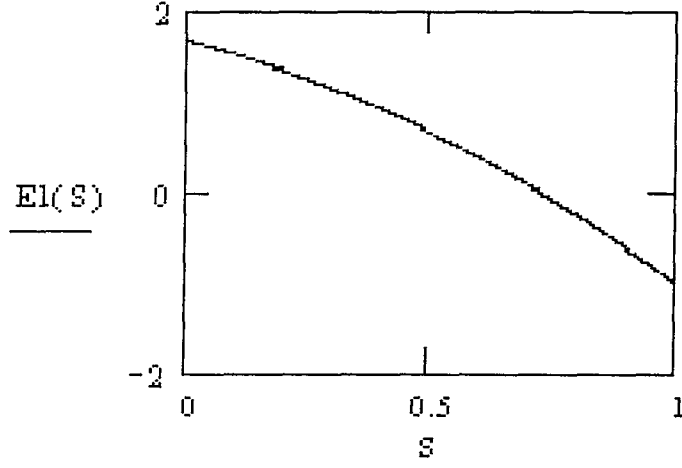
$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_2 - E \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = 0 \tag{5.38}$$

elde edilir. Determinant açıldığında, enerji ifadeleri bulunur.

$$E_1 \cong \alpha_1 + \frac{(\beta - \alpha_1 S)^2}{\alpha_1 - \alpha_2} \tag{5.39}$$

$$E_2 \cong \alpha_2 + \frac{(\beta - \alpha_2 S)^2}{\alpha_2 - \alpha_1} \tag{5.40}$$

Enerji eşitliklerindeki bazı değerler sabit kabul edilerek ve S değeri yalnız bırakılarak enerjinin overlapa göre değişimi grafiği Şekil 5.7 deki gibi çizilmektedir.



Şekil 5.7. Heteronükleer moleküllerde enerjinin overlapa göre değişimi

Enerji formülündeki α_1 , α_2 den daha küçük olduğundan, bunlara rasgele ve uygun değerler verilmiştir ve grafik bu değerlere göre çizilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi, E_1 enerjisi, overlap arttıkça azalmaktadır. E_1 , molekülün bağ yapan orbitalinin enerjisidir.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, overlap integralinin moleküler orbital hesaplamalarına olan etkisi incelenmiştir. Kimyasal bağlanmada temel oluşturan iki yöntem olan, değerlik bağ yöntemi ile moleküler orbital teori öncelikle genel hatları ile incelenmiştir. Buna göre, değerlik bağ yönteminde kimyasal bağ oluşurken atomlar değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanmaktadır. Moleküler orbital teori yönteminde ise, farklı orbitallerin birbiri üzerine çakışması sonucunda bağın oluştuğu düşünüldüğünden, bağ oluşurken atomun bütün orbitallerdeki değişim dikkate alınmaktadır. Bu iki yöntem karşılaştırıldığında, moleküler orbital teoriye göre yazılan eşitlikte kovalent ve iyonik terimler bulunduğu oysa değerlik bağ yöntemine göre yazılan eşitliğe bakıldığında yalnızca iki kovalent terim bulunduğu görüldüğünden; moleküler orbital teoride, iyonik terimlere de önem verildiği ve elektronun sınırsız hareket olanağına sahip olduğu öte yandan değerlik bağ yönteminde her elektronun hareketinin diğer elektronun hareketine bağlı olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, değerlik bağ yönteminin basit moleküller için yeterli ancak karmaşık moleküller için iyonik terimleri göz önünde bulundurmadığından yetersiz kalması sonucunu doğurmaktadır. Ayrıca moleküler orbital teorisinin uygulanışı ve matematiksel hesaplamaları değerlik bağ yöntemine göre daha basittir. Bu gibi nedenlerden dolayı yaptığımız hesaplamalarda moleküler orbital teori tercih edilmiştir.

Atomik orbitallerin nasıl oluştuğu, overlap integrali ve s-s, s-p, p-p bağları incelendiğinde, moleküler arasındaki uzaklık azaldıkça, örtüşmenin daha fazla olduğu görülmüştür. s-s orbitalleri birbirlerine yaklaştıklarında, aralarında çok büyük enerji farkı olmadıkça her zaman örtüşmektedir. s ve p orbitallerinin örtüşmesinde ise açığa bağlılık vardır ve bu orbitaller ancak aynı eksen boyunca yaklaştıklarında örtüşürler. p-p örtüşmesinde ise, örtüşme; orbitallerin uç uca ve yan yana gelmeleriyle olmaktadır. İki atomlu (diatomik) moleküller incelendiğinde, aynı tür atomik orbitallerden oluşan moleküllerde enerji diyagramı çizilirken, aynı enerji sıralaması kullanılmakta ve oksijenden sonraki ikinci periyod elementlerinde ise bu enerji sıralaması değişmektedir [17]. Farklı atomlardan oluşan moleküllerde moleküler orbitalin oluşmasında atomların enerji farkları veya elektronegatiflikleri önemli rol oynamaktadır. Atomlar arasında enerji farkı arttıkça atomlar örtüşmemekte ve bağ yapamayan (nonbonding) orbitaller meydana gelmektedir.

Çalışmada, moleküler orbital teoride kullanılan çeşitli yöntemler ve moleküler orbital yaklaşımlar incelenmiştir. Bu yöntem ve yaklaşımlardan çoğunlukla varyasyon yöntemi ve Hückel yaklaşımı tercih edilmiştir. Varyasyon yönteminde bir molekül için en uygun enerji değerini bulmak amaçlanır. Hückel yaklaşımında ise, seküler determinanttaki integrallerin çözümünde kolaylık sağlanır. Öte yandan pertürbasyon yöntemi bir elektriksel veya magnetik alanın atomun özdeğer ve özfonksiyonlarına etkisi bulunmak amacıyla kullanıldığından bu yöntemde çalışmada başvurulmamıştır.

A_2 ve AB tipi moleküllerin enerjilerini moleküler orbital teoriye göre incelemek ve overlapın enerjiye olan etkisini ortaya koymak amacıyla her iki tip molekülde de öncelikle overlap integrali işlemlere katılmadan enerji değeri teorik olarak hesaplanmış sonra overlap integrali hesaba katılarak moleküllerin enerji değerleri yeniden hesaplanmıştır. Overlap integrali işlemlere katıldıktan sonra her iki tip molekülde enerjinin daha da düştüğü görülmüştür. Ayrıca enerji-overlap grafikleri çizildiğinde de bu sonuca ulaşılmıştır. Heteronükleer moleküllerde overlap maksimum değerini aldığı anda, enerji negatif değer almakta iken; homonükleer moleküllerde enerji pozitif olmaktadır. Buna göre, heteronükleer moleküllerde overlap daha da önem kazanmaktadır.

Moleküler orbital teoriye göre, moleküller incelenirken amaç; molekülün en kararlı olduğu enerji seviyesini ve bu seviyedeki dalga fonksiyonunu bulmaktır. Moleküller incelenirken overlap integrali işlemler sırasında önemli yer tutar. Overlap integrali işlemlere katıldığında minimum enerji değerine ulaşılması, moleküller arasında overlapın artması olarak açıklanabilir. Bu ise molekülün daha da kararlı hale geldiğini gösterir.

Bu çalışma, özellikle heteronükleer moleküller, moleküler orbital teoriye göre incelendiğinde overlap integralinin mutlaka işlemlere katılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- [1]. K., Yates, *Hückel Molecular Orbital Theory*, Newyork, 1978, p.10-51
- [2]. P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2.nd Edition, 1983
- [3]. B. Karaoğlu, *Kuantum Mekaniğine Giriş*, Bilgi Tek Yayın.,1997, s.137-145
- [4]. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*. McGraw-Hill Book Company, 1963
- [5]. C.C.J. Roothaan, **Reviews of Modern Physics** ,Vol. 23, Number 2, 1951
- [6]. S. Özkar, N. K. Tunalı, *Anorganik Kimya*, Gazi Üniv., 3. Baskı, 1997, s.83-134
- [7]. G. Jeschke, *Basic Principles Of Quantum Mechanics*, 2003
- [8]. W. Wu, S. Shaik, **Chemical Physics Letters**, 301 ,1999, p.37-42
- [9]. F. Dijkstra, J. H.van Lenthe, **Chemical Physics Letters**, 310, 1999, p.553-556
- [10]. K.T.Tang, J.P.Toennies and C.L.Yiu, **Journal of the Chinese Chem. Soc.**, 48, 2001, p365 -369
- [11]. J.A.Pople, **Quart.Revs.**,11, 1957, p.273-290
- [12]. A. W.Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, 2nd. Edi., 1979, p.759-787
- [13]. A. Zeren, *Atomlar Moleküller*, Birsen Yayınevi, 1998
- [14]. D.H. Martin, *Magnetism in Solids*, London ,1966
- [15]. E.Öztekin, M.Yavuz, Ş.Atalay, **Journal of Molecular Structure Theochem**, 544, 2001, p.69-77
- [16]. W. Koch, **Inter. Journal of Quantum Chemistry** Vol. 76, 2000, p.148-160
- [17]. C. Şenvar, *Atom, Molekül ve Çekirdek*, 1989
- [18]. M. P.Hodges, R. J.Wheatley, **Chem Phys. Letters** ,326, 2000, p. 263-268
- [19]. J.A.Pople, G.A.Segal, **The Journal of Chemical Physics**, Vol. 43, Number 10, 1965
- [20]. Y. Sarıkaya , *Fizikokimya*, 1993
- [21]. Z. Çınar, *Kuantum Kimyası*, 1988, s.100-116
- [22]. J. K.Laidler, H.J. Meiser, *Physical Chemistry*, 1982
- [23]. R.S. Berry, S.A Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, 1980, p. 319-351
- [24]. R. Chang, *Chemistry*, Newyork, 1994, p.401-406
- [25]. A. Beiser, *Concepts of Modern Physics*, Fifth Edition, 1995

- [26]. S Krupicka, J. Sternberk, *Elements of Theoretical Magnetism*, Iliffe Books Ltd., London, 1968, p.122-123
- [27]. R. S. Mulliken, C.A.Rieke, D. Orloff, H. Orloff, **The Journal of Chem. Phys.**, Vol.17, Num. 12, 1949, p.1248-1267
- [28]. Y. T. Lin, J.H. Sheu, S.L. Lee, **Chem. Phys. Letters**, 345, 2001, p.228-234
- [29]. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and sons Inc. London, 1963, p.33-42
- [30]. B. Başar, *Kuantum Kimyası*, Birsen Yayın., 2000
- [31]. L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W.A.Benjamin Inc., Newyork, 1966, p.1-9
- [32]. T. B. Grimley, Department of Inorganic and Physical Chemistry, 1958. p. 103-115
- [33]. L. B. Kier, W.B. Neely, *Molecular Orbital Studies in Chemical Phar.: A Symposium held at Battle Seattle Research Center*, 1970
- [34]. E. Hückel, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204
- [35]. R. Hoffman, **J. Chem. Phys.**, 39, 1963, p.1397
- [36]. B.W. Smith, *Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling*, VCH Publishers, 1996, p.11-21
- [37]. M.W. Hanno, *Quantum Mechanics in Chemistry*, 1969, p.161-200
- [38]. V. Magnasco, **Chem. Phys. Letters**, 363, 2002, p.544-549
- [39]. M. Kemp, *Physical Chemistry*, 1979
- [40]. A.Rae., *Kuantum Mekaniği*, Ondokuz Mayıs Üni. Yayın., 1990, s.137-159
- [41]. Ji Ding and Guozhutte, **J. Phys G: Nucl .Phys**, 14, 1998, p.1355-1330
- [42]. S.P.Merkuriev and L.D. Faddeev, *Quantum Scattering Theory for Systems of few Particles*: Navha, Moscow, 1985
- [43]. S.Tarucha, D.G.Austing, Y.Tokura, W.G.van der Wiel and L.P.Kouwenhoven, **Phys. Review Letters**, Vol. 84, 2000, Number 11
- [44]. M.Verdaguer, **Polyhedron**, 20, 2001, p.1115-1128
- [45]. M. P.Melrose, **Theor Chem. Acc.** , 2000, 103:p.440-443
- [46]. R. J.Wheatley, **Molecular Physics**, Vol. 4, Number 5, 1995, p.899-910
- [47]. R. J.Wheatley, **Chem. Phys. Letters**, 294, 1998, p.487-492
- [48]. B. W Smith, *Molecular Orbital Methods in Organic Chemistry*, 1974, p.1-33
- [49]. R. Daudel, R. Lefebure, C. Moser, *Quantum Chemistry Methods and Applications*, 1954, 105

- [50]. B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Atom ve Molekül Fiziği*, Samsun, 1989
- [51]. G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 1999, p.109-150
- [52]. T.A Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, 1985, p.1-25
- [53]. C. J., Ballhausen, H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W.A.Benjamin Inc., 1964



ÖZGEÇMİŞ

01.12.1976 tarihinde Adana' da doğdu. Lise öğrenimini Samsun Fen Lisesinde tamamladı. 1998 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu.1998-2001 yıllarında İngilizce öğretmenliği yaptı. 2001 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Halen İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

