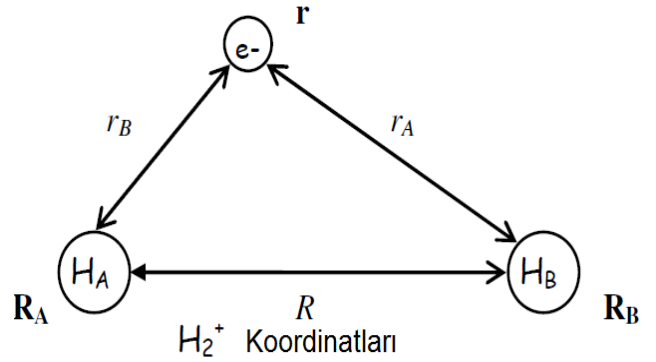


## BÖLÜM 28-29

### MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ – 1.KISIM

Buraya kadar kuantum mekaniği konusunda hızlandırılmış dersimizi neredeyse tamamladık ve artık moleküllerle uğraşmaya hazırız. Yaşasın! Öncelikle, hayal edebileceğimiz en basit molekül hangisidir? sorusuyla başlayalım:  $H_2^+$  molekülüdür. Bu basit molekül, moleküler orbital (MO) teoride olanlar hakkında temel fikirler edinmemizi sağlar.

Koordinat sistemini sağda görüldüğü gibi hazırlayalım. Elektron  $r$  noktasında ve iki çekirdek, birbirinden  $R$  mesafede olacak şekilde  $R_A$  ve  $R_B$  noktalarında konumlanmıştır. Hamiltonyeni aşağıdaki gibi yazmak kolaydır:



$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_r^2}_{\text{Elektronun Kinetik Enerjisi}} - \underbrace{\frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{H_A \text{ Kinetik Enerji}} - \underbrace{\frac{\nabla_B^2}{2M_B}}_{H_B \text{ Kinetik Enerji}} - \underbrace{\frac{1}{|\hat{R}_A - \hat{r}|}}_{e^- - H_A \text{ Çekme}} - \underbrace{\frac{1}{|\hat{R}_B - \hat{r}|}}_{e^- - H_B \text{ Çekme}} + \underbrace{\frac{1}{|\hat{R}_A - \hat{R}_B|}}_{H_A - H_B \text{ İtme}}$$

Tıpkı atomlar için olduğu gibi elektronik hareketi, çekirdek hareketinden ayırabileceğimiz bir tasvir yapmak istiyoruz. Bunu Helyum için, çekirdeğin elektronlardan daha ağır olduğunu bilerek yaptık. Çekirdeği merkeze yerleştirerek sistemin kütle merkezi koordinatlarını tahmin edebiliriz. Moleküllerde de benzer bir yaklaşımı yapabiliriz. Bu yaklaşım **Born-Oppenheimer** yaklaşımı olarak adlandırılır. Burada tekrar belirtelim: çekirdekler elektronlardan daha ağırdır. Bunun sonucunda çekirdekler, elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler. **Elektronlar bakımından ele alınırsa çekirdekler, hemen hemen sabit dururlar ve hareket eden elektronlar, sabit çekirdekten kaynaklanan statik bir alana maruz kalırlar.** Bir filin sırtında uçuşan bir sivrisineğin hareketi, bu duruma

verilebilecek uygun bir örnektir. Fil, hareket ediyor olabilir, ancak sivrisineek açısından bakıldığında fil az veya çok yerinde sabit duruyordur. Elektronlar bu örnekteki sivrisineklere, fil ise çekirdeğe karşılık gelir.

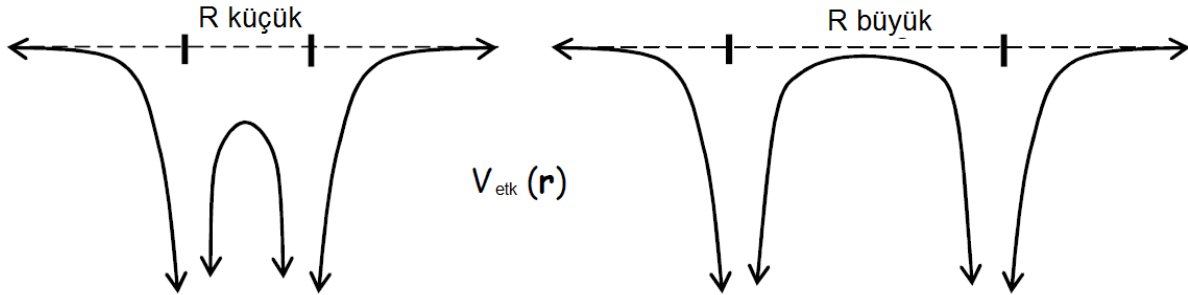
Sonuç olarak elektronlarla ilgileniyorsak, iyi bir yaklaşım için çekirdekleri,  $\mathbf{R}_A$  ve  $\mathbf{R}_B$  konumlarında sabit olarak düşünüp sadece moleküldeki elektronların hareketiyle ilgileniriz. Bu yaklaşım, bilinen nedenlerden dolayı bazen sabitlenmiş çekirdek yaklaşımı olarak ta bilinen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Çekirdek sabitlendiğinde, Hamiltonyende iki sadeleştirme yapabiliriz. Birincisi, çekirdekler hareket etmediğinden kinetik enerjileri ihmal edilebilir. İkincisi, çekirdekler sabit olduğundan  $\hat{\mathbf{R}}_A$  ve  $\hat{\mathbf{R}}_B$  operatörleri,  $\mathbf{R}_A$  ve  $\mathbf{R}_B$  ile yer değiştirebilir. Böylece Hamiltonyen,

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = -\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \hat{\mathbf{r}}|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \hat{\mathbf{r}}|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

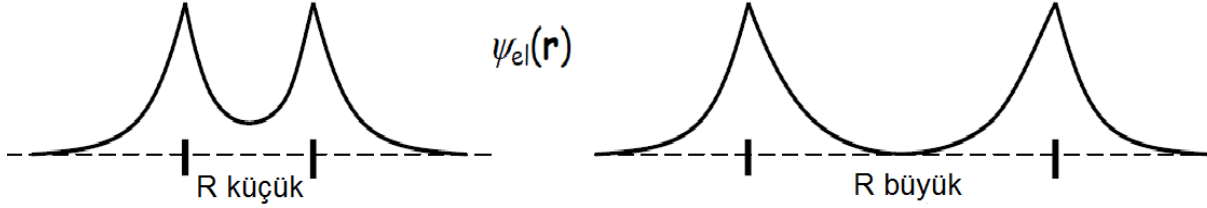
biçimine indirgenir. Son terim sadece, sabit mesafede iki proton arasındaki elektrostatik itişmeyi veren bir sayıdır. İkinci ve üçüncü terimler, elektronun momentumuna değil sadece  $r$  konumuna bağlıdır. Bu terimleri aşağıdaki gibi yazıp potansiyel olarak tanımlarız:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = -\frac{\nabla_r^2}{2} + V_{\text{etk}}^{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B}(\hat{\mathbf{r}}) + \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

Bu Hamiltonyen sadece, elektronlara (bu sebeple “ $e$ ” alt indisi kullanılmıştır) ait operatörleri kapsar. Ancak bu Hamiltonyenin özdeğerleri, iki çekirdek arasındaki  $R$  mesafesine bağlıdır. Örneğin; aşağıdaki şekil, çekirdekler karşı tarafın elektronlarını “hissedecek” kadar yakınlaştıklarında, etkin potansiyeller arasındaki farkı göstermektedir:



Aynı şekilde, elektron her  $R$  bağ mesafesinde farklı potansiyel hissettiğinden dalga fonksiyonu,  $R$ 'ye de bağlı olacaktır. Yukarıdaki şekilde verilen aynı sınırlarda bu kez aşağıdaki şekil elde edilir:



Sonuç olarak, elektronun özfonksiyonu ( $\psi_{el}$ ),  $R$ 'ye bağlı olduğundan elektronun özenerjisi de ( $E_{el}(R)$ ), bağ uzunluğuna bağlı olacaktır. Mekanik olarak, bundan sonra yapmamız gereken şey, farklı pek çok sabit  $R$  değerinde elektronik öz durumları ( $\psi_{el}$ ) ve bunlara ilişkin özdeğerleri ( $E_{el}(R)$ ) çözmektir. Bu özdeğerlerin  $R$  ile değişimini veren yol, bağı gerdiğimiz veya büzdüğümüzde molekülün enerjisinin nasıl değiştiği hakkında bilgi verir. Bu, Born-Oppenheimer yaklaşımındaki temel fikirdir ve kimyacıların, moleküller hakkında nasıl düşündüğü konusunda gerçekten çok önemlidir. Uçuşan ve çekirdekleri birbirine yapıştıran kuantum mekaniksel elektronları bulunan, farklı konumlarda sabitlenmiş klasik, noktasal çekirdekleri ele alıyoruz. Çekirdekler hareket ettiğinde, orbitallerin elektronik enerjileri de değiştiğinden sistemin enerjisi değişir. Bu yaklaşımın çıktığı birkaç durum vardır ancak, Born-Oppenheimer modeli çoğunlukla, kimya hakkında çok yararlı ve doğru bir düşünme tarzı sergilemektedir.

Bu öz durumlar için nasıl bir çözüm bulacağız? Kesin olan husus; genelde problemlerin gerektirdiği doğru çözümleri araştırmaktır.  $H_2^+$  için bile çözümler çok karmaşıktır ve  $H_2^{2+}$  dan daha karmaşık herhangi bir sistemde çözümler imkânsız hâle gelir. Bu sebeple yeniden yaklaşımlara başvurmak zorundayız. Belirteceğimiz ilk husus,  $H_2^+$  öz durumları için yukarıda öngörülen modele yakından bakıldığında, bu moleküler öz durumların, iki hidrojen atomundaki  $1s$  atomik orbitallerin toplamına çok benzedikleridir. Yani iyi bir yaklaşım için aşağıdaki ifadeyi yazmamız gerekir:

$$\psi_{el}(r) \approx c_1 1s_A(r) + c_2 1s_B(r)$$

Burada;  $c_1$  ve  $c_2$ , sabitlerdir. Genel söyleniş biçiminde, sağ taraftaki fonksiyon, atomik orbitaller (AO) olarak adlandırılırken sol taraftaki fonksiyon, **moleküler orbital** (MO) olarak adlandırılır. MO'leri, AO'lerin toplamı şeklinde yazarsak, atomik orbitallerin doğrusal

kombinasyonu (AODK) olarak adlandırılan yaklaşımı kullanırız. Bu iddia genellikle,  $c_1$  ve  $c_2$ 'ye ait "en iyi" seçimi tanımlamak içindir.  $H_2^+$  için, temel düzeydeki en iyi seçimin  $c_1 = c_2$  olduğu görülür. Ancak, bu seçimimizin gerçekten doğru bir seçim olduğundan nasıl emin olabiliriz? Ve temel düzeyden başka bir şeyle ilgilenmek istersek ne olur? Veya  $HeH^{+2}$  gibi daha karmaşık bir molekülü tanımlamak istersek?

## VARYASYON İLKESİ

Daha ileriye gidebilmek için, temel düzey enerjisinin daha iyi tahmin edilmesini sağlayan **Varyasyon İlkesini** kullanırız. Bu metod, çok geneldir ve fizikokimyada kullanımı daha yaygındır. Bir Hamiltonyene (Helyum atomu gibi) sahip olduğumuzu ancak temel düzey enerjisini ( $E_0$ ) ve / veya temel düzey özfonksiyonunu ( $\phi_0$ ) bilmediğimizi farzedelim:

$$\hat{H}\phi_0 = E_0\phi_0 \quad \Rightarrow \quad \langle \hat{H} \rangle = \int \phi_0^* \hat{H} \phi_0 d\tau = \int \phi_0^* E_0 \phi_0 d\tau = E_0$$

Test dalga fonksiyonu olarak adlandıracağımız temel düzey dalga fonksiyonunda bir  $\psi$  tahminimiz olsun: Test dalga fonksiyonu için ortalama enerji değerini hesaplayalım:

$$E_{\text{ort}} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (\psi \text{ normalize edilmişse})$$

Varyasyon Teoremi, seçilen herhangi bir  $\psi$  test fonksiyonu için  $E_{\text{ort}} \geq E_0$  olduğunu ifade eder. Bunun fiziksel anlamı, tanımı gereği temel düzey enerjisi, mümkün olan en düşük enerji olduğundan ortalama enerjinin düşük olmasının manası yoktur.

---

## KENAR NOTU: VARYASYON TEOREMİNİN İSPATI

Hamiltonyenin bilinmeyen öz durumlarının ( $\phi_n$ ) doğrusal kombinasyonu olarak, normalize olduğu kabul edilen  $\psi$  ifadesini genişletelim:

$$\psi = \sum_n a_n \phi_n$$

Pratikte, bu öz durumları bilmediğimizi belirtelim. Önemli olan,  $\hat{H}$ 'nin ortonormal öz durumlarının sonsuz kümesinde daima genişletilebilecek fonksiyonun ne olarak seçildiğinin önemi yoktur.

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_{n,m} a_n^* a_m \int \phi_n^* \phi_m d\tau = \sum_{n,m} a_n^* a_m \delta_{mn} = \sum_n |a_n|^2 = 1$$

$$\begin{aligned} E_{\text{ort}} &= \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \sum_{n,m} a_n^* a_m \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m d\tau = \sum_{n,m} a_n^* a_m \int \phi_n^* E_m \phi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} a_n^* a_m E_m \delta_{mn} = \sum_n |a_n|^2 E_n \end{aligned}$$

Şimdi, temel düzey enerjisini, ortalama enerjiden çıkaralım:

$$E_0 = 1 \bullet E_0 = \sum_n |a_n|^2 E_0$$

$$\Rightarrow E_{\text{ort}} - E_0 = \sum_n |a_n|^2 E_n - \sum_n |a_n|^2 E_0 = \sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0) \geq 0 \quad (E_n \geq E_0)$$

Burada son satırda, negatif olmayan terimler toplamının yine negatif olmaması gerektiğini belirtelim. Eşit işaretlerin, sadece  $E_n > E_0$  olan bütün hâller için  $a_n = 0$  ise elde edildiğini önemle belirtelim. Bu durumda, gerçekten  $\psi$  sistemin temel düzeyini (veya temel düzeyler dejenere ise en azından bir temel düzeyi) belirtir.

---

Varyasyon metodu, bize iki hususta yardımcı olur. Birincisi, iki farklı dalga fonksiyonunu mukayese etmek için bir araçtır ve hangisinin temel düzeye daha yakın olduğunu – daha düşük ortalama enerjiye sahip dalga fonksiyonunda daha iyi yaklaşım yapıldığını söyler. İkincisi, dalga fonksiyonundaki parametreler bilinirse varyasyon, aşağıda anlatıldığı gibi parametreleri optimize etmeye imkân sağlar.  $\psi$  'nin, yukarıda verilen AODK yaklaşımındaki duruma benzer şekilde  $c$  gibi bir parametreye bağlı olduğunu farzedelim. Parametreleri, parantez içinde verilen konum gibi  $(\psi(r))$  ifadelerden ayırt etmek için köşeli parantez içinde göstereyim  $(\psi[c])$ . Ortalama enerji, bu parametrelere bağlı olacaktır:

$$E_{\text{ort}}(c) = \frac{\int \psi[c]^* \hat{H} \psi[c] d\tau}{\int \psi[c]^* \psi[c] d\tau}$$

Varyasyon İlkesini kullandığımızda, **en iyi parametrelerin, enerjiyi minimum yapan parametreler** olduğunu söyleyebiliriz. Böylece en iyi parametrelerle aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{\partial E_{\text{ort}}(\mathbf{c})}{\partial c_i} = \frac{\partial \int \psi[\mathbf{c}]^* \hat{H} \psi[\mathbf{c}] d\tau}{\partial c_i \int \psi[\mathbf{c}]^* \psi[\mathbf{c}] d\tau} = 0$$

Böylece, gerçek öz durumlar hakkında hiçbir şey bilmeden optimum parametreler için çözüm bulabiliriz!

Bu işlemi,  $H_2^+$ 'nin AODK-MO özel durumu için uygulayalım. Test dalga fonksiyonu:

$$\psi_{el}[\mathbf{c}] = c_1 1s_A + c_2 1s_B$$

Burada  $\mathbf{c} = (c_1 \ c_2)$  dir. En iyi  $c_1$  ve  $c_2$  değerlerini bulmak istiyoruz. Varyasyon Teoremi'nde, doğru değerleri bulmak için ortalama enerjinin azaltılması gerektiği belirtilir.

Önce, ortalama enerjiyi hesaplayalım. Numeratör aşağıdaki ifadeyi verirken

$$\begin{aligned} \int \psi_{el}^* \hat{H}_{el} \psi_{el} d\tau &= \int (c_1 1s_A + c_2 1s_B)^* \hat{H} (c_1 1s_A + c_2 1s_B) d\tau \\ &= c_1^* c_1 \underbrace{\int 1s_A \hat{H}_{el} 1s_A d\tau}_{\equiv H_{11}} + c_1^* c_2 \underbrace{\int 1s_A \hat{H}_{el} 1s_B d\tau}_{\equiv H_{12}} + c_2^* c_1 \underbrace{\int 1s_B \hat{H}_{el} 1s_A d\tau}_{\equiv H_{21}} + c_2^* c_2 \underbrace{\int 1s_B \hat{H}_{el} 1s_B d\tau}_{\equiv H_{22}} \\ &\equiv c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2 \end{aligned}$$

normalizasyon integraliyle

$$\begin{aligned} \int \psi_{el}^* \psi_{el} d\tau &= \int (c_1 1s_A + c_2 1s_B)^* (c_1 1s_A + c_2 1s_B) d\tau \\ &= c_1^* c_1 \underbrace{\int 1s_A 1s_A d\tau}_{\equiv S_{11}} + c_1^* c_2 \underbrace{\int 1s_A 1s_B d\tau}_{\equiv S_{12}} + c_2^* c_1 \underbrace{\int 1s_B 1s_A d\tau}_{\equiv S_{21}} + c_2^* c_2 \underbrace{\int 1s_B 1s_B d\tau}_{\equiv S_{22}} \\ &\equiv c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2 \end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Sonuçta ortalama enerji ortaya çıkar:

$$E_{\text{ort}}(\mathbf{c}) = \frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2}$$

Bu formülde, yapmamız gereken bazı sadeleştirmeler bulunmaktadır: örneğin, 1s fonksiyonları normalizedir,  $S_{11} = S_{22} = 1$ . Bu sadeleştirme yapılmadan sonuç ifade, biraz daha geneldir ve pek çok durumda bu sadeleştirmeleri kullanmamızı sağlar.

Şimdi,  $c_1$  ve  $c_2$ 'ye göre ortalama enerjii azaltmayı istiyoruz.  $c_1$ ' e göre türev alıp değerini 0' a eşitleyelim [Not: karmaşık sayılarla ve türevleriyle uğraşırken değişkenleri ve bağımsız değişkenler olarak karmaşık eşleniklerini de ele almalıyız. Böylece  $d/dc_1$ ,  $c_1^*$  üzerinde hiçbir etki yapmaz.]:

$$\frac{\partial E_{\text{ort}}}{\partial c_1} = 0 = \frac{c_1^* H_{11} + c_2^* H_{21}}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2} - \frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{(c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2)^2} (c_1^* S_{11} + c_2^* S_{21})$$

$$\Rightarrow 0 = (c_1^* H_{11} + c_2^* H_{21}) - \frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2} (c_1^* S_{11} + c_2^* S_{21})$$

$$\Rightarrow 0 = (c_1^* H_{11} + c_2^* H_{21}) - E_{\text{ort}} (c_1^* S_{11} + c_2^* S_{21})$$

Aynı işlem  $c_2$ 'ye uygulanır:

$$\frac{\partial E_{\text{ort}}}{\partial c_2} = 0 = \frac{c_1^* H_{12} + c_2^* H_{22}}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2} - \frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{(c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2)^2} (c_1^* S_{12} + c_2^* S_{22})$$

$$\Rightarrow 0 = (c_1^* H_{12} + c_2^* H_{22}) - \frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2} (c_1^* S_{12} + c_2^* S_{22})$$

$$\Rightarrow 0 = (c_1^* H_{12} + c_2^* H_{22}) - E_{\text{ort}} (c_1^* S_{12} + c_2^* S_{22})$$

Yukarıdaki ifadelerin, matris-vektör işlemleri gibi göze çarptığına dikkat edelim. Aşağıda verildiği gibi bir **Hamiltonyen matrisi**

$$\mathbf{H} \equiv \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \int 1s_A \hat{H}_{el} 1s_A d\tau & \int 1s_A \hat{H}_{el} 1s_B d\tau \\ \int 1s_B \hat{H}_{el} 1s_A d\tau & \int 1s_B \hat{H}_{el} 1s_B d\tau \end{pmatrix}$$

ve Örtüşme matrisi tanımlayarak bunu daha açık ifade edebiliriz:

$$\mathbf{S} \equiv \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \int 1s_A 1s_A d\tau & \int 1s_A 1s_B d\tau \\ \int 1s_B 1s_A d\tau & \int 1s_B 1s_B d\tau \end{pmatrix}$$

En iyi  $c_1$  ve  $c_2$  değerleri, matris özdeğer denklemini sağlar:

$$\begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = E_{\text{ort}} \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$$

Yani,

$$\frac{\partial E_{\text{ort}}}{\partial \mathbf{c}} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{c}^\dagger \cdot \mathbf{H} = E_{\text{ort}} \mathbf{c}^\dagger \cdot \mathbf{S} \quad \text{Eşitlik 1}$$

olur. Bu eşitlik, henüz çok bilindik bir eşitlik değildir, üzerinde biraz kafa yormak gerekir. Önce, sonuçlarına göre  $c_1$  ve  $c_2$  yerine  $c_1^*$  ve  $c_2^{**}$  a göre türev alsaydık biraz daha farklı bir eşitlik elde ederdik:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E_{\text{ort}} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

veya

$$\frac{\partial E_{\text{ort}}}{\partial \mathbf{c}^*} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{H} \cdot \mathbf{c} = E_{\text{ort}} \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} \quad \text{Eşitlik 2}$$

$c_1^*$  ve  $c_2^{**}$  a göre türev almakla,  $c_1$  ve  $c_2$ 'ye göre türev almak, matematiksel olarak eşdeğerdir [ $c_1^*$  i, karmaşık eşleniğini değiştirmeden değiştiremiyoruz veya tersi]. Böylece yukarıda verilen bu iki matris eşitliği (eşitlik 1 ve 2) kesinlikle eşdeğerdir ve ikinci eşitlik, biraz daha bilindik bir eşitliktir.  $1s_A$  ve  $1s_B$ ' nin ortogonal (örneğin; atomlar birbirinden çok



çok uzakta ise) olduğu sınırını düşünürsek eşitliği biraz daha bilindik hâle getirebiliriz. Daha sonra örtüşme matrisi için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\mathbf{S} \equiv \begin{pmatrix} \int 1s_A 1s_A d\tau & \int 1s_A 1s_B d\tau \\ \int 1s_B 1s_A d\tau & \int 1s_B 1s_B d\tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{1}$$

Böylece ortonormal tabanda örtüşme matrisi, sadece matris tanımlar ve Eşitlik 2'yi aşağıdaki gibi yazarız:

$$\frac{\partial E_{\text{ort}}}{\partial \mathbf{c}^*} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{H} \cdot \mathbf{c} = E_{\text{ort}} \mathbf{c}$$

Nihayet bu eşitlik, bizim bildiğimiz hâle gelmiştir: bu özdeğer eşitliğidir. Standard özdeğer eşitliği ile (Eşitlik 2) yakın ilişkisinden dolayı çoğunlukla **Genelleştirilmiş Özdeğer Eşitliği** olarak adlandırılır.

Herhangi bir durumda, **Varyasyon Teoremini kullanarak, operatör matematiğinden matris matematiğine dönüş** yapmamıza imkân veren oldukça etkili sonuçlara ulaşırız. AODK' da en düşük enerjili hâli araştırmakla  $\mathbf{H}$  Hamiltonyen matrisindeki en düşük özdeğeri araştırmak aynı şeydir. Ayrıca, en iyi  $c_1$  ve  $c_2$ ' yi araştırmak, en düşük  $\mathbf{H}$  özvektörü bulmakla eş değerdir.

Devam edelim,  $c_1$  ve  $c_2$  MO katsayılarını elde etmek için öğrendiğimiz bilgileri  $H_2^+$  için uygulayalım. Bu noktada, bazı sadeleştirmeler kullanalım.  $\mathbf{H}'$  nin diyagonal dışındaki matris elemanları, Hamiltonyen bir Hermityen olduğu için ve orbitaller gerçek olduğu için özdeştir:

$$\int 1s_A \hat{H}_{el} 1s_B d\tau = \left( \int 1s_B^* \hat{H}_{el} 1s_A d\tau \right)^* = \int 1s_B \hat{H}_{el} 1s_A d\tau \equiv V_{12}$$

Sırası gelmişken, farklı bir sebepten diyagonal elemanları da eşittir. Diyagonal elemanları,  $1s_A$  ve  $1s_B$  hâllerinin ortalama enerjileridir. Bu enerjiler farklıysa,  $H_2^+$ ' nin bir tarafındaki elektrona sahip olmanın, şaşırtıcı bir şekilde diğer tarafındaki elektrona sahip olmaktan enerjik olarak daha istemli olması demektir. Öyleyse aşağıdaki ifadeyi sonuç olarak yazarız:

$$\int 1s_A \hat{H}_{el} 1s_A d\tau = \int 1s_B \hat{H}_{el} 1s_B d\tau \equiv \mathcal{E}$$

Son olarak,  $1s_A$  ve  $1s_B$  hâllerinin

$$\int 1s_A 1s_A d\tau = \int 1s_B 1s_B d\tau = 1$$

şeklinde normalize olduğunu hatırlayalım ve  $1s$  orbitalleri gerçek olduğundan  $\mathbf{S}'$  in diyagonal dışı elemanları da aynıdır:

$$S_{12} = \int 1s_A 1s_B d\tau = \int 1s_B 1s_A d\tau = S_{21}$$

Bütün bu sadeleştirmeleri birleştirdiğimizde, genelleştirilmiş özdeğer eşitliğini elde ederiz:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E} & V_{12} \\ V_{12} & \mathcal{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E_{\text{ort}} \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{21} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Bütün gözde matematik programları (Matlab, Mathematica, Maple, MathCad...), genelleştirilmiş özdeğer eşitliğini ve özvektörlerini çözebilir. Daha karmaşık durumlarda, bu programları kullanmanızı öneririz. Ancak, şu andaki durum, tahminle ve deneyerek çözebileceğimiz kadar basittir. Yukarıdaki fiziksel öngörülerimizi temel alarak doğru özdeğerin  $c_1 = c_2$  durumu için geçerli olacağını tahmin ederiz. Bu bilgiyi ilgili yere yerleştirdiğimizde aşağıdaki ifade ortaya çıkar:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \mathcal{E} & V_{12} \\ V_{12} & \mathcal{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_1 \end{pmatrix} &= E_{\text{ort}} \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{21} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_1 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} (\mathcal{E} + V_{12})c_1 \\ (\mathcal{E} + V_{12})c_1 \end{pmatrix} &= E_{\text{ort}} \begin{pmatrix} (1 + S_{12})c_1 \\ (1 + S_{12})c_1 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow E_{\text{ort}} &= \frac{\mathcal{E} + V_{12}}{1 + S_{12}} \equiv E_{\sigma} \end{aligned}$$

Böylece tahminimiz doğru çıkar ve bu matrisin özvektörlerinden biri,  $c_1 = c_2$  değerine sahiptir. Bu özvektör,  $H_2^+$ 'nin  $\sigma$ -bağı yapmış hâlidir ve ilgili orbitali aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\psi_{el}^{\sigma} = c_1 1s_A + c_2 1s_B = c_1 1s_A + c_1 1s_B \propto 1s_A + 1s_B$$

Son ifadede,  $c_1$ 'in sadece normalizasyon sabiti olduğunu belirtelim. Lise kimyasında,  $\sigma$ -bağ orbitalini öğrenmiştiniz şimdi de bunun, nereden geldiğini öğreniniz.

Varyasyon İlkesini kullanarak  $\sigma^*$ -antibağ orbitalini de bulabiliriz. Matris,  $2 \times 2$  şeklinde olduğundan, iki benzersiz özdeğere sahiptir: en düşük olan, bağ yapmış (yeni gördük) diğeri ise bağ yapmamış (antibağ) orbital. Antibağ özvektörünün karakteristik +/- hâlini bildiğimizden, çözümün  $c_1 = -c_2$  için geçerli olacağını düşünüp antibağ özvektör ifadesini tahmin edebiliriz:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \epsilon & V_{12} \\ V_{12} & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ -c_1 \end{pmatrix} &= E_{\text{ort}} \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{21} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ -c_1 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} (\epsilon - V_{12}) c_1 \\ -(\epsilon - V_{12}) c_1 \end{pmatrix} &= E_{\text{ort}} \begin{pmatrix} (1 - S_{12}) c_1 \\ -(1 - S_{12}) c_1 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow E_{\text{ort}} &= \frac{\epsilon - V_{12}}{1 - S_{12}} = E_{\sigma^*} \end{aligned}$$

Gerçekten diğeri özvektör,

$c_1 = -c_2$ 'ye sahiptir. Antibağ orbitali

$$\psi_{el}^{\sigma^*} = c_1 1s_A + c_2 1s_B = c_1 1s_A - c_1 1s_B \propto 1s_A - 1s_B$$

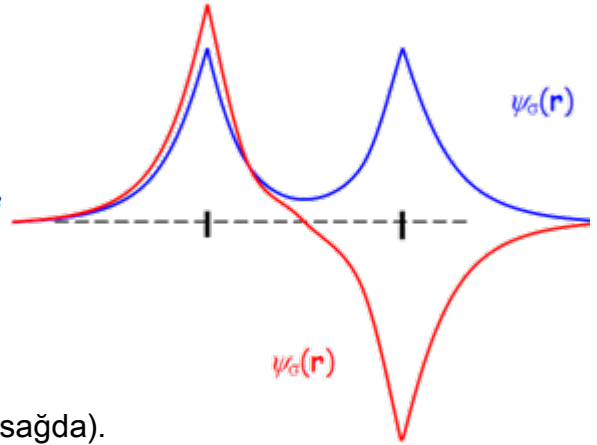
ifadesiyle verilir.  $c_1$ 'in sadece normalizasyon

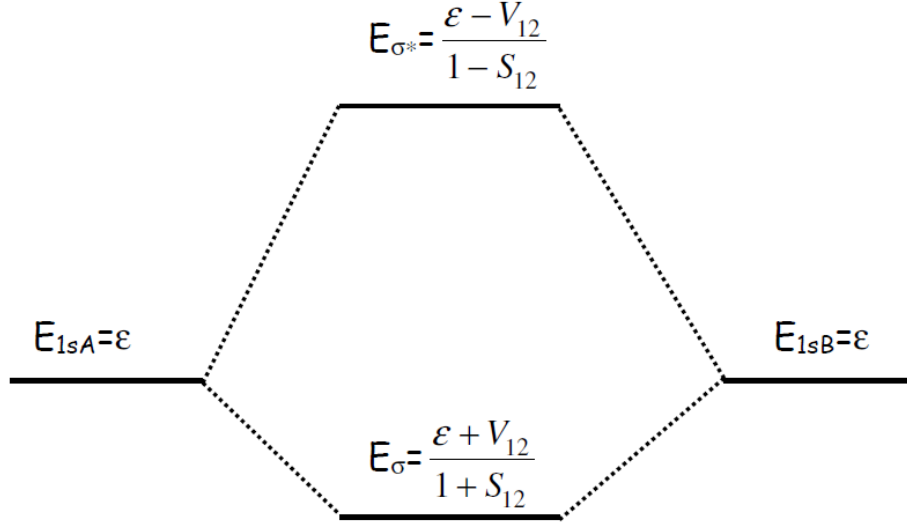
sabiti olduğunu tekrar belirtelim. Bağ ve

antibağ orbitalleri için verilen bu ifadelerle

$H_2^{+}$ 'nın molekül orbitallerini basitçe çizebiliriz (sağda).

$H_2^{+}$ 'nın basit MO diyagramına yukarıda elde ettiğimiz enerjileri ilâve edelim:





Moleküler orbitalleri ( $\sigma$  ve  $\sigma^*$ ) ortada gösterecek şekilde sol ve sağda, atomik orbitallerin ( $1s_A$  ve  $1s_B$ ) enerjisini çizeriz. Atomları bir araya geldiklerinde, bağ ve antibağ orbitallerinin enerjisi, farklı miktarlarda kayma gösterir:

$$E_{\sigma^*} - E_{1s} = \frac{\epsilon - V_{12}}{1 - S_{12}} - \epsilon = \frac{\epsilon - V_{12}}{1 - S_{12}} - \frac{\epsilon(1 - S_{12})}{1 - S_{12}} = \frac{\epsilon S_{12} - V_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$E_{1s} - E_{\sigma} = \epsilon - \frac{\epsilon + V_{12}}{1 + S_{12}} = \frac{\epsilon(1 + S_{12})}{1 + S_{12}} - \frac{\epsilon + V_{12}}{1 + S_{12}} = \frac{\epsilon S_{12} - V_{12}}{1 + S_{12}}$$

Burada  $S_{12}$ , iki tane  $1s$  orbitali arasındaki örtüşmedir. Bu orbitaller asla negatif değerde olmadığından  $S_{12}$ , pozitif sayılı olmalıdır. Böylece birinci payda, tartıştığımız ikinci paydadan büyüktür.

$$E_{\sigma^*} - E_{1s} = \frac{\epsilon S_{12} - V_{12}}{1 - S_{12}} > \frac{\epsilon S_{12} - V_{12}}{1 + S_{12}} = E_{1s} - E_{\sigma}$$

Böylece antibağ orbitali, bağ orbitalinin kararlı olmasıyla mukayese edildiğinde çok daha fazla kararsızdır. Bu sonucun, bütün diatomik moleküller için böyle çıkması gerekmez ancak, bu iyi bir başparmak kuralıdır. Bu etki, **örtüşme itişmesi** olarak adlandırılır. Orbitaller arasındaki örtüşmenin ihmal edilebilir olduğu özel durumda  $S_{12}$ , sıfıra doğru yaklaşır ve iki orbital eşit miktarda kayma gösterir. Ancak,  $S_{12}$ 'nin sıfırdan farklı olması durumunda enerji değerlerinin kaymasına yol açan iki etkiden söz edilir: atomlar arasındaki fiziksel etkileşim ve  $1s_A$  ve  $1s_B$  orbitallerinin ortogonal olmadığı gerçeğidir.  $H'$  i diyagonal matris hâline çevirirsek bu iki etkiyi de dikkate almamız gerekir ve ortogonalite sınırı, orbitalleri enerji bakımından daha yukarıya iter.