

BÖLÜM 30

MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ – 2.KISIM

Bir elektron içeren bağa sahip H_2^+ basit molekülü için, AODK ilkesini, varyasyon ilkesiyle birleştirip kullanmanın, analitik olarak çözümlenmesi çok zor olan bir sistemde bazı orbital yaklaşım hesaplamalarına çözüm getirdiğini gördük. Bu yaklaşımı çok elektronlu daha ilginç sistemlere genişletmek için, atomlara uygulanan bağımsız parçacık modeli (BPM) ile olan deneyimlerimizden yola çıkarak moleküler orbitaller için antisimetrik dalga fonksiyonlarını oluşturabiliriz. Bu fikir, moleküler orbital teorisinin arkasındaki temel fikirdir. Ana tema üzerinde pek çok varyasyon yapılabilir ancak daima aynı adımlar uygulanır. Önce H_2 , sonra Li_2 ve sonra LiH şeklinde adım adım ilerlemekten ziyade MO teorisinin genel kurallarını herhangi bir sisteme uygulayarak, bunun pratikte nasıl işlediğini örneklerle göstererek işe başlayabiliriz.

1) Atomik orbitallere bir temel tanımlama

H_2^+ için atomik orbital temeli basitti: her iki hidrojen atomunun 1s fonksiyonlarını kullandık ve temel fonksiyonların kombinasyonu şeklinde moleküler orbitalleri yazdık:

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B$$

Atomik orbitallerin temeli, MO vektörün boyutunu ve ayrıca sonucun kalitesini tanımlar ve 1s orbitalleri yerine 3p orbitallerini seçseydik H_2^+ için elde ettiğimiz sonuçlar çok yanlış olacaktı!

Daha karmaşık sistemlerde, daha etkili AO esaslarına ihtiyacımız olacaktır. Örneğin; O_2 molekülünde, her iki oksijen atomundaki 2s ve 2p orbitallerinin tamamını ele almak istediğimizde moleküler orbitaller aşağıdaki biçimde yazılır:

$$\psi = c_1 2s_A + c_2 2p_{xA} + c_3 2p_{yA} + c_4 2p_{zA} + c_5 2s_B + c_6 2p_{xB} + c_7 2p_{yB} + c_8 2p_{zB}$$

Bundan başka, metan molekülünde, dört hidrojenin 1s fonksiyonlarının tamamını ve karbondaki 2s ve 2p fonksiyonlarını birlikte düşündüğümüzde:

$$\psi = c_1 1s_1 + c_2 1s_2 + c_3 1s_3 + c_4 1s_4 + c_5 2s + c_6 2p_x + c_7 2p_y + c_8 2p_z$$

Genelleştirsek;

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i^{AO}$$

ifadesini yazabilir ve moleküler orbitalleri sütun vektörleriyle gösterebiliriz.

$$\vec{\psi} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix}$$

Doğru sonuçlar elde etmek uğruna, gerekli olduğundan daha fazla AO fonksiyonu incelemek asla kötü bir fikir değildir. Daha fazla AO fonksiyonu daima daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar. Daha doğru sonuç için yapılacak hesaplamaların bedeli de daha karmaşık olup çok vakit alıcıdır. Bunu göstermek üzere, H_2^+ 'nin moleküler orbitallerini, her hidrojen atomundaki 1s ve 2s hâlleri dikkate alındığında, bu dört fonksiyonun doğrusal kombinasyonu şeklinde yazmaya çalışabiliriz:

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B$$

En düşük MO katsayılarını (c_0) elde etmek için varyasyon ilkesini kullandığımızda, daha düşük enerjiyi verebilecek bir katsayı grubunun olmadığını garantilemiş oluruz. Bu, varyasyon metodunun temelidir. Muhtemel bir katsayı grubu, $c_3=c_4=0$ dır ve bu değerler için, 4 fonksiyonlu açılım, yukarıda verilen 2 fonksiyonlu açılıma indirgenir. Böylece, varyasyonel olarak optimum 4 fonksiyonlu MO açılımı daima, optimum 2 fonksiyonlu MO açılımına eşit veya daha az enerjiye sahip olacaktır. Sonuçta, 4 fonksiyonlu açılım, temel enerji düzeyine daha yakın bir MO yaklaşımına imkân sağlar. Bunun anlamı şudur: dört AO açılımı, daha önce kullanılan, sınırlandırılmış iki AO açılımından daha fazla esnekliğe sahiptir. Başlangıçta, dört fonksiyonlu açılımı kullanmamamızın sebebi, iki fonksiyonlu açılımda kullandığımız matematikten iki kat daha zor matematik içermesidir: vektörler iki kat daha uzun, matrisler iki kat daha büyük,... En azından ilk denemede, bir hesaplama yapmak için makul olan en küçük AO grubuyla işe başlamak uygundur. Daha yüksek doğruluk istenirse, daha uzun açılımlar denenebilir.

2) Uygun matris gösterimlerinin hesaplanması

H_2^+ için iki matris hesapladık: her ikisi de iki temel AO fonksiyonunun kullanılmasıyla 2×2 matrisi olan Hamiltonyen ve örtüşme:

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

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

Genel durumda, Hamiltonyen ve örtüşme, aşağıdaki gibi N×N matrisleridir:

$$\mathbf{H} \equiv \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \int \phi_1^{AO} \hat{H} \phi_1^{AO} & \int \phi_1^{AO} \hat{H} \phi_2^{AO} & \dots & \int \phi_1^{AO} \hat{H} \phi_N^{AO} \\ \int \phi_2^{AO} \hat{H} \phi_1^{AO} & \int \phi_2^{AO} \hat{H} \phi_2^{AO} & \dots & \int \phi_2^{AO} \hat{H} \phi_N^{AO} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \phi_N^{AO} \hat{H} \phi_1^{AO} & \int \phi_N^{AO} \hat{H} \phi_2^{AO} & \dots & \int \phi_N^{AO} \hat{H} \phi_N^{AO} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S} \equiv \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{N1} & S_{N2} & \dots & S_{NN} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \int \phi_1^{AO} \phi_1^{AO} & \int \phi_1^{AO} \phi_2^{AO} & \dots & \int \phi_1^{AO} \phi_N^{AO} \\ \int \phi_2^{AO} \phi_1^{AO} & \int \phi_2^{AO} \phi_2^{AO} & \dots & \int \phi_2^{AO} \phi_N^{AO} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \phi_N^{AO} \phi_1^{AO} & \int \phi_N^{AO} \phi_2^{AO} & \dots & \int \phi_N^{AO} \phi_N^{AO} \end{pmatrix}$$

Bu adım, pek çok MO hesaplamasını içeren çok fazla çalışmayı gerektiren bir adımdır. Sadece, farklı AO fonksiyonları arasında çözümlenmesi için belli ipuçları gerektiren integraller değil, doğru hesaplanması gereken pek çok N² fonksiyon da vardır. Bu uzun ve yorucu çalışma, bir bilgisayarda otomatik hesaplanarak en iyi şekilde yapılabilir ve pratikte bu adımdaki matris elemanları için genellikle net değerler elde edilir. Ancak, **matris elemanının** ne anlama geldiğinin farkında olmamız çok önemlidir. **H'** in diyagonal elemanları, her AO' e elektron yerleştirmedeki ortalama enerjiyi verir ve diyagonal dışı terimler, bir AO' in diğeriyle ne kadar kuvvetle eşleştiği hakkında bilgi verir. **S'** in diyagonal elemanları, normalizasyon integralleridir ve diyagonal dışı terimler, farklı AO' ler arasında ne kadar uzaysal örtüşme vardır sorusunu cevaplar.

3) Genelleştirilmiş özdeğer problemini çözme

Her MO probleminde temel adım, daima genelleştirilmiş özdeğer probleminin çözümünü içeren moleküler orbitalleri tanımlamaktır:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}^\alpha = E_\alpha \mathbf{S} \cdot \mathbf{c}^\alpha$$

Bu eşitlikten elde edilen özdeğerler, MO enerjileridir. Özvektörler, AO' lerin toplamı olarak yazılan, moleküler orbitallerin katsayılarıdır:

$$\psi^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i^\alpha \phi_i^{AO}(\mathbf{r})$$

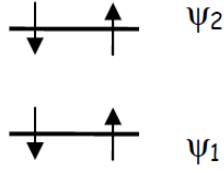
Genellikle, N atomik orbitalden N moleküler orbital elde edilir. Bu adım, kesinlikle, H_2^+ için yaptıklarımızla aynıdır, sadece N tane orbital durumuna genelleştirilme yapılmıştır. 2×2 matrisinden daha büyük herhangi bir hesaplama için genellikle en iyi yol, bilgisayarın, genelleştirilmiş özdeğer problemini sizin yerinize çözmesini sağlamaktır.

4) Orbitallerin çubuk diyagrama uygun doldurulması

Bu noktada, H_2^+ modelini bir kenara bırakıp çoklu elektron durumundaki esasları ele almaya başlayalım. Bunu yapmak için, bağımsız parçacık modeli talimatlarını izleyip orbitaller için Slater determinantları oluşturacağız. Ancak, atomlar için atomik orbital determinantları oluştururken, moleküller için moleküler orbital determinantları oluşturacağız:

$$\Psi \equiv \begin{vmatrix} \psi^{1\uparrow}(1) & \psi^{1\downarrow}(1) & \dots & \psi^{N\downarrow}(1) \\ \psi^{1\uparrow}(2) & \psi^{1\downarrow}(2) & \dots & \psi^{N\downarrow}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi^{1\uparrow}(N) & \psi^{1\downarrow}(N) & \dots & \psi^{N\downarrow}(N) \end{vmatrix}$$

Atomlarda olduğu gibi, orbitallerin hepsini determinant formunda yazmak yerine çubuk diyagramlar şeklinde yazmak daha kolaydır. Örneğin;



gibi bir çubuk diyagramı ele alabiliriz. Determinantı ise aşağıdaki gibidir:

$$\Psi(1, 2, 3, 4) \equiv \begin{vmatrix} \psi^{1\uparrow}(1) & \psi^{1\downarrow}(1) & \psi^{2\uparrow}(1) & \psi^{2\downarrow}(1) \\ \psi^{1\uparrow}(2) & \psi^{1\downarrow}(2) & \psi^{2\uparrow}(2) & \psi^{2\downarrow}(2) \\ \psi^{1\uparrow}(3) & \psi^{1\downarrow}(3) & \psi^{2\uparrow}(3) & \psi^{2\downarrow}(3) \\ \psi^{1\uparrow}(4) & \psi^{1\downarrow}(4) & \psi^{2\uparrow}(4) & \psi^{2\downarrow}(4) \end{vmatrix}$$

Ancak gereksinim duyduğumuz bütün bilgiler, çubuk diyagramında ve elbette MO' lerde yer almaktadır.

5) Enerjinin hesaplanması

MO' ler elde edildikten sonra enerjiyi hesaplamanın değişik yolları vardır. En basiti, atomlar için kullandığımız etkileşmeyen parçacık modelini kullanmaktır. Burada N elektronun enerjisi, sadece dolu N orbitallerinin enerjilerinin toplamı olarak verilir:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i$$

Daha doğru bir yol ise, enerjiye, ortalama elektron-elektron itişmesinin ilâve edildiği bağımsız parçacık modelini kullanmaktır:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{i=1}^N E_i + \sum_{i < j}^N \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij}$$

Burada, Coulomb ve değişim integrallerinde artık, atomik orbitallerin yerine moleküler orbitaller kullanılır.

$$\tilde{J}_{ij} \equiv \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

$$\tilde{K}_{ij} \equiv \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(2) \psi_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

Aslında, daha sonra göreceğimiz gibi, MO hesaplamalarından enerji elde etmek için daha detaylı metotlar vardır. El ile hesaplama yaptığımızda en kolayı, etkileşmeyen parçacık modelidir ve MO' lerle uğraştığımızda genellikle bu yaklaşımı kullanacağız.

Diatomik moleküller

Moleküler Orbital Teorinin ilk uygulaması olarak, MO modelinin gayet güzel uygulandığı, ilk satırdaki atomların (B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , CO , CN , NO , v.b.) diatomik moleküllerini ele almak yararlı olacaktır. Bir diatomik molekülün, MO teorisinin esaslarına nasıl uyduğunu göstermek için genel bir "AB" diatomik moleküyle adım adım ilerleyelim.

1) Atomik orbitallere bir temel tanımlama

Başlarken, 5 tane A ve 5 tane B olmak üzere 10 tane atomik orbital içeren bir grubu ele alalım:

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + c_5 2p_{zA} + c_6 2p_{zB} + c_7 2p_{yA} + c_8 2p_{yB} + c_9 2p_{xA} + c_{10} 2p_{xB}$$

Ancak yukarıdaki diatomik moleküllerin hepsinde, her iki atomun 1s orbitalleri tam olarak doludur. Öncelikle, farklı diatomik moleküllerin MO tanımlamalarını mukayese etmekle ilgilendiğimizden tam dolu olan 1s orbitallerinin, mukayesemiz üzerinde herhangi bir nitel katkısı yoktur. Bu sebeple alışlagelmiş biçimde, yukarıdaki açılımdan 1s orbitallerini kaldıralım:

$$\psi = c_1 2s_A + c_2 2s_B + c_3 2p_{zA} + c_4 2p_{zB} + c_5 2p_{yA} + c_6 2p_{yB} + c_7 2p_{xA} + c_8 2p_{xB}$$

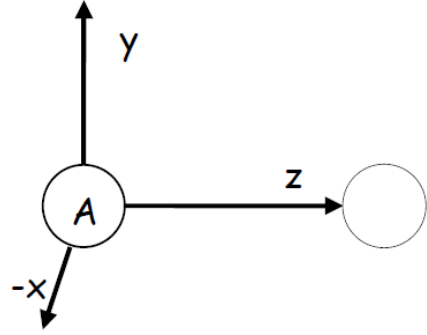
Son yazılan yaklaşım, **değerlik elektronu** veya **donmuş çekirdek** yaklaşımı olarak ta bilinir. Avantajı, vektör uzunluğunu 10' dan 8' e indirgemesidir.

2) Matris gösterimlerinin hesaplanması

Şimdi, iki tane 8×8 matrisini hesaplamak gibi oldukça yorucu bir görevimiz var. Yukarıda bahsedildiği gibi, kesin dolu olan orbitallerdeki matris elemanlarıyla ilgilenmiyoruz. Ancak, matris elemanlarının hangisinin sıfır, hangisinin sıfırdan farklı olduğunu tanımlayarak, uygun matris şekli elde etmekle ilgileniyoruz. Hamiltonyen aşağıdaki şekle uygundur:

$$\mathbf{H} \equiv \begin{pmatrix} \int s_A \hat{H} s_A & \int s_A \hat{H} s_B & \int s_A \hat{H} p_{zA} & \int s_A \hat{H} p_{zB} & \int s_A \hat{H} p_{yA} & \int s_A \hat{H} p_{yB} & \int s_A \hat{H} p_{xA} & \int s_A \hat{H} p_{xB} \\ \int s_B \hat{H} s_A & \int s_B \hat{H} s_B & \int s_B \hat{H} p_{zA} & \int s_B \hat{H} p_{zB} & \int s_B \hat{H} p_{yA} & \int s_B \hat{H} p_{yB} & \int s_B \hat{H} p_{xA} & \int s_B \hat{H} p_{xB} \\ \int p_{zA} \hat{H} s_A & \int p_{zA} \hat{H} s_B & \int p_{zA} \hat{H} p_{zA} & \int p_{zA} \hat{H} p_{zB} & \int p_{zA} \hat{H} p_{yA} & \int p_{zA} \hat{H} p_{yB} & \int p_{zA} \hat{H} p_{xA} & \int p_{zA} \hat{H} p_{xB} \\ \int p_{zB} \hat{H} s_A & \int p_{zB} \hat{H} s_B & \int p_{zB} \hat{H} p_{zA} & \int p_{zB} \hat{H} p_{zB} & \int p_{zB} \hat{H} p_{yA} & \int p_{zB} \hat{H} p_{yB} & \int p_{zB} \hat{H} p_{xA} & \int p_{zB} \hat{H} p_{xB} \\ \int p_{yA} \hat{H} s_A & \int p_{yA} \hat{H} s_B & \int p_{yA} \hat{H} p_{zA} & \int p_{yA} \hat{H} p_{zB} & \int p_{yA} \hat{H} p_{yA} & \int p_{yA} \hat{H} p_{yB} & \int p_{yA} \hat{H} p_{xA} & \int p_{yA} \hat{H} p_{xB} \\ \int p_{yB} \hat{H} s_A & \int p_{yB} \hat{H} s_B & \int p_{yB} \hat{H} p_{zA} & \int p_{yB} \hat{H} p_{zB} & \int p_{yB} \hat{H} p_{yA} & \int p_{yB} \hat{H} p_{yB} & \int p_{yB} \hat{H} p_{xA} & \int p_{yB} \hat{H} p_{xB} \\ \int p_{xA} \hat{H} s_A & \int p_{xA} \hat{H} s_B & \int p_{xA} \hat{H} p_{zA} & \int p_{xA} \hat{H} p_{zB} & \int p_{xA} \hat{H} p_{yA} & \int p_{xA} \hat{H} p_{yB} & \int p_{xA} \hat{H} p_{xA} & \int p_{xA} \hat{H} p_{xB} \\ \int p_{xB} \hat{H} s_A & \int p_{xB} \hat{H} s_B & \int p_{xB} \hat{H} p_{zA} & \int p_{xB} \hat{H} p_{zB} & \int p_{xB} \hat{H} p_{yA} & \int p_{xB} \hat{H} p_{yB} & \int p_{xB} \hat{H} p_{xA} & \int p_{xB} \hat{H} p_{xB} \end{pmatrix}$$

Sadeleştirme için AB bağının z eksenini boyunca olduğunu farzedelim. Molekülün x ve y eksenleri etrafındaki yansımasına bağlı olarak simetrik olduğunu söylemek oldukça kolaydır. Sonuç olarak, AB Hamiltonyeni de x ve y eksenindeki yansıma göre simetrik. Benzer şekilde, s ve p orbitalleri de bütün yansıma simetrilerine sahiptir:



	X Yansıması	Y Yansıması
Hamiltonyen	+	+
S	+	+
p _x	+	+
p _y	+	-
p _z	-	+

Ayrıca, bir integral alırsak, x veya z eksenindeki yansıma göre integrant tek ise, integrant sonucu sıfır olacaktır.

Bu bir dizi integrali almak bizi bayıltır. Örneğin; x eksenindeki yansıma bakalım:

$$\begin{aligned}
\int s_{A/B} \hat{H} p_{xA/B} &= (+)(+)(-) = - \Rightarrow 0 \\
\int p_{zA/B} \hat{H} p_{xA/B} &= (+)(+)(-) = - \Rightarrow 0 \\
\int p_{yA/B} \hat{H} p_{xA/B} &= (+)(+)(-) = - \Rightarrow 0 \\
\int p_{xA/B} \hat{H} p_{xA/B} &= (-)(+)(-) = + \Rightarrow \neq 0
\end{aligned}$$

y sıfır yansıması için daha fazla integralin yer aldığı benzer ifadeler yazıldığında Hamiltonyen aşağıdaki gibi sadeleşir:

$$\mathbf{H} \equiv \begin{pmatrix} \int s_A \hat{H} s_A & \int s_A \hat{H} s_B & \int s_A \hat{H} p_{zA} & \int s_A \hat{H} p_{zB} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \int s_B \hat{H} s_A & \int s_B \hat{H} s_B & \int s_B \hat{H} p_{zA} & \int s_B \hat{H} p_{zB} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \int p_{zA} \hat{H} s_A & \int p_{zA} \hat{H} s_B & \int p_{zA} \hat{H} p_{zA} & \int p_{zA} \hat{H} p_{zB} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \int p_{zB} \hat{H} s_A & \int p_{zB} \hat{H} s_B & \int p_{zB} \hat{H} p_{zA} & \int p_{zB} \hat{H} p_{zB} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \int p_{yA} \hat{H} p_{yA} & \int p_{yA} \hat{H} p_{yB} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \int p_{yB} \hat{H} p_{yA} & \int p_{yB} \hat{H} p_{yB} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \int p_{xA} \hat{H} p_{xA} & \int p_{xA} \hat{H} p_{xB} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \int p_{xB} \hat{H} p_{xA} & \int p_{xB} \hat{H} p_{xB} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H} \equiv \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} & H_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{77} & H_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{87} & H_{88} \end{pmatrix}$$

Örtüşme matrisinin de aynı genel şekilde olduğunu göstermek kolaydır.

$$\mathbf{S} \equiv \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & S_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{65} & S_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{77} & S_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{87} & S_{88} \end{pmatrix}$$

Bu matrislerde bazı ilâve simetrliler vardır ancak, yansıma simetri özellikleri en önemlisidir.

3) Genelleştirilmiş özdeğer problemini çözme

Bu kısım, matrisleri yukarıdaki gibi sadeleştirmezsek, imkânsızdır. Ancak, sadeleştirmelerle matrislerin **blok diyagonal** olduğu açıkça görülür. Örneğin:

$$\mathbf{H} \equiv \begin{array}{cccccccc|cccc} s_A & s_B & p_{zA} & p_{zB} & p_{yA} & p_{yB} & p_{xA} & p_{xB} & & & & \\ \hline H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & s_A & & & \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & s_B & & & \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{zA} & & & \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{zB} & & & \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} & H_{56} & 0 & 0 & p_{yA} & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66} & 0 & 0 & p_{yB} & & & \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{77} & H_{78} & p_{xA} & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{87} & H_{88} & p_{xB} & & & \end{array}$$

Benzer durum örtüşme matrisi için de geçerlidir. Blok diyagonal matrislerde güzel olan şey, bir büyük özdeğeri daha küçük özdeğerlere indirgeyebiliyoruz. Bu durumda matrisler 4×4 bloğa (s_A , s_B , p_{zA} , p_{zB}), bir 2×2 bloğa (p_{yA} , p_{yB}) ve başka bir 2×2 bloğa (p_{xA} ,

p_{xB}) ayrılır. Matrisin geri kalan elemanlarının değeri sıfıra eşittir. Sonuçta, yukarıda verilen 8×8 matrisini, üç ayrı özdeğer problemine bölebiliriz:

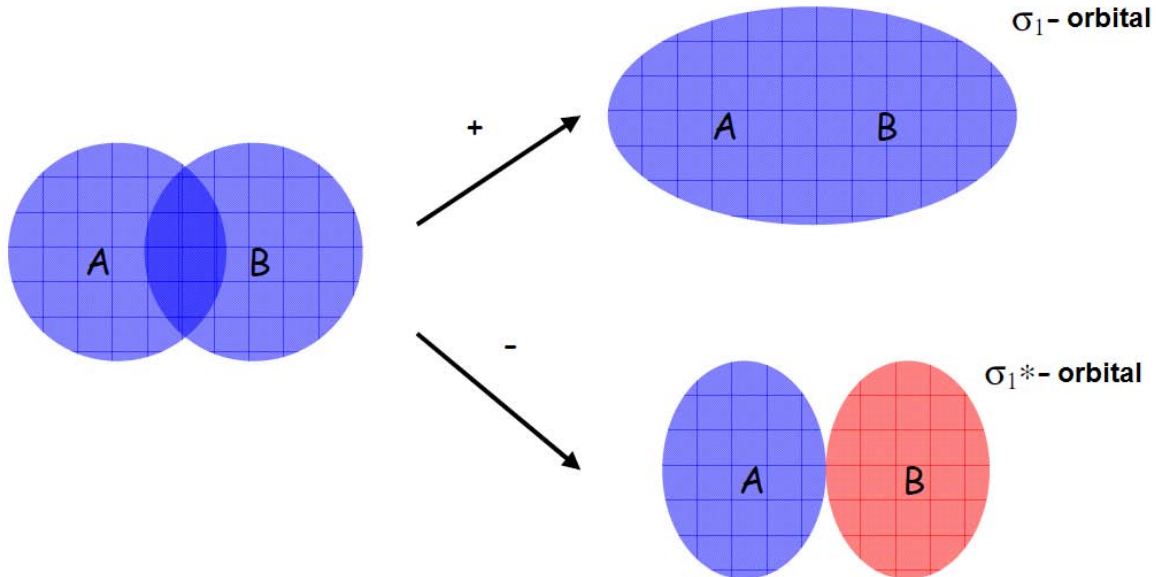
A) Çözümlenecek ilk özdeğer problemi, 4×4 matrisidir:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^\alpha \\ c_2^\alpha \\ c_3^\alpha \\ c_4^\alpha \end{pmatrix} = E^\alpha \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^\alpha \\ c_2^\alpha \\ c_3^\alpha \\ c_4^\alpha \end{pmatrix}$$

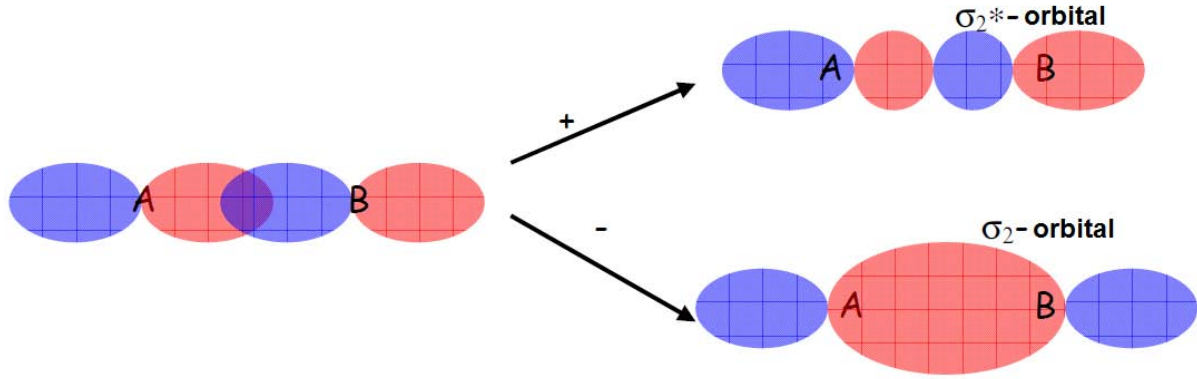
Bu matrisin çözümü bize, ilk dört atomik orbitalin (s_A , s_B , p_{zA} , p_{zB}) doğrusal kombinasyonu şeklinde yazılabilen dört tane moleküler orbital verecektir:

$$\psi^\alpha = c_1^\alpha 2s_A + c_2^\alpha 2s_B + c_3^\alpha 2p_{zA} + c_4^\alpha 2p_{zB}$$

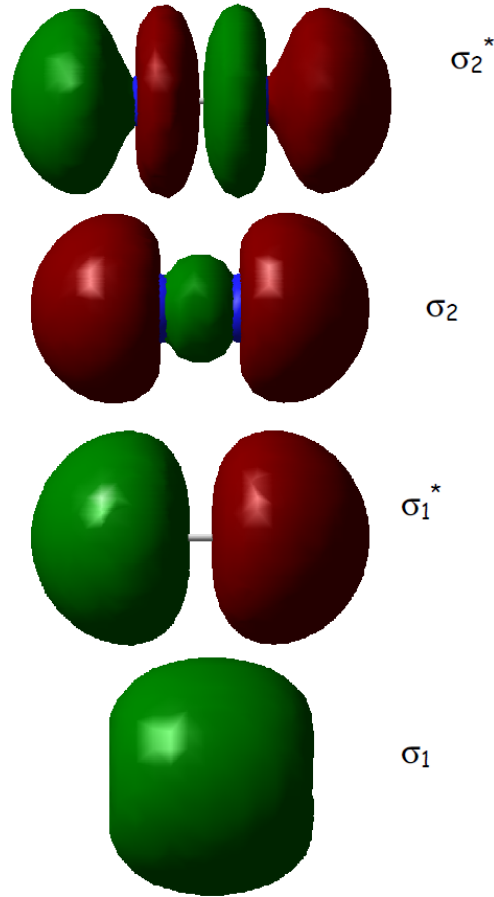
Bu orbitaller, x ve y eksenlerindeki yansıma göre simetrik olduğundan, H_2^+ molekülündeki bağ ve antibağ orbitalleriymiş gibi görünür ve σ -orbitalleri olarak adlandırılır. Örneğin; $2s$ orbitallerinden bir bağ bir de antibağ orbitali elde edecek şekilde $\pm$ kombinasyonlarını oluşturalım:



$2p_z$ orbitalleri için de benzer doğrusal kombinasyonu yapabiliriz:



Burada; σ -orbitalinde çekirdekler arasında bir düğüm olmamasına rağmen çekirdekler arasındaki düğümden dolayı üst orbitali, σ^* ile işaretledik. +/- kombinasyonlarını, sadece orbitallerin neye benzediklerini göstermek için kullandık. Gerçek moleküler orbitalleri elde etmek için, 4×4 matrisini diyagonal yapmalı ve özvektörleri bulmalıyız. Ancak bunu, N_2 gibi bir molekül için yaparsak orbitallerin gerçekten de şaşırtıcı bir şekilde yukarıdakine benzer olduğunu görürüz:



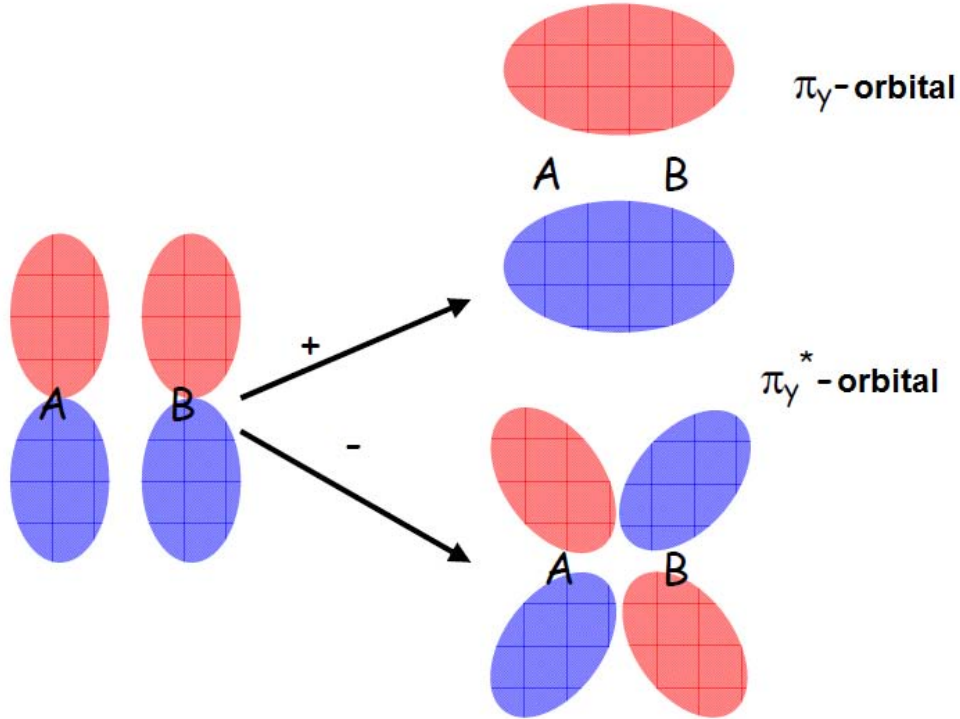
B) Çözümlenecek ikinci özdeğer problemi, 2×2 matrisidir:

$$\begin{pmatrix} H_{55} & H_{56} \\ H_{65} & H_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_5^\alpha \\ c_6^\alpha \end{pmatrix} = E^\alpha \begin{pmatrix} S_{55} & S_{56} \\ S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_5^\alpha \\ c_6^\alpha \end{pmatrix}$$

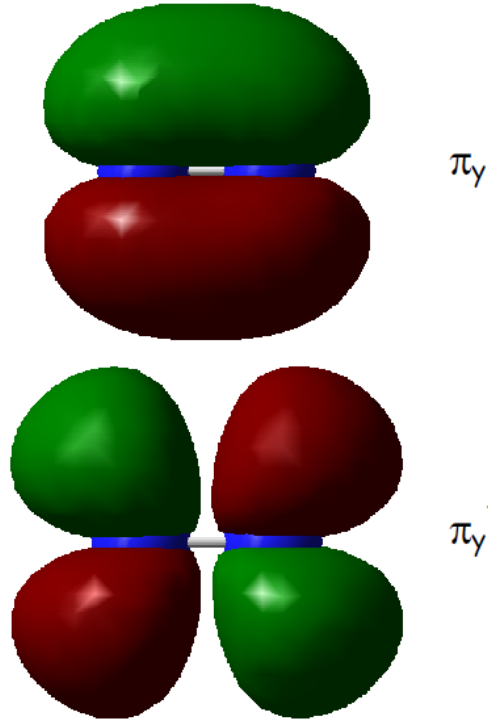
Bu matrisin çözümü bize, sonraki iki atomik orbitalin (p_{yA} , p_{yB}) doğrusal kombinasyonu şeklinde yazılabilen iki tane moleküler orbital verecektir:

$$\psi^\alpha = c_5^\alpha 2p_{yA} + c_6^\alpha 2p_{yB}$$

Bu orbitaller, y eksenindeki yansıma göre “-” işaret alır, dolayısıyla π_y orbitalleri şeklinde gösterilir. Bu orbitallerin neye benzedikleri konusunda bir fikir sahibi olmak için tekrar +/- kombinasyonları oluşturalım:



+/- kombinasyonlarını, sadece gösterim amaçlı kullandığımızı tekrar hatırlatalım. Homonükleer diatomik bir moleküle sahip olmadıkça katsayılar, ± 1 olmayacaktır. Ancak, N_2 gibi bir molekülde orbitallerin görünümü yine şaşırtıcı şekilde benzerdir:



C) Çözömlenecek son özdeğer problemi, yine 2×2 matrisidir:

$$\begin{pmatrix} H_{77} & H_{78} \\ H_{87} & H_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_7^\alpha \\ c_8^\alpha \end{pmatrix} = E^\alpha \begin{pmatrix} S_{77} & S_{78} \\ S_{87} & S_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_7^\alpha \\ c_8^\alpha \end{pmatrix}$$

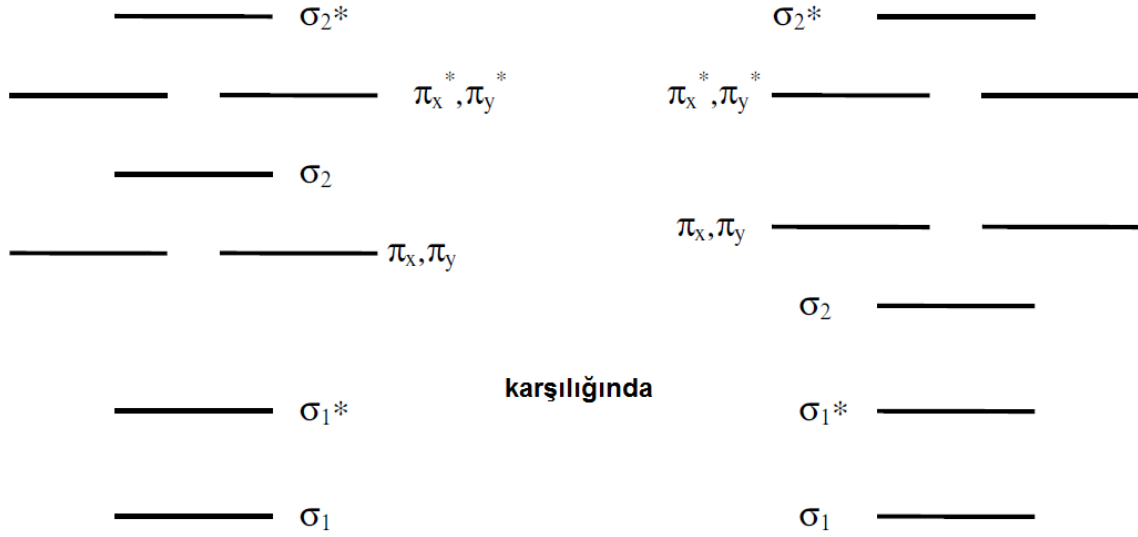
Bu matrisin çözümü bize, son iki atomik orbitalin (p_{xA} , p_{xB}) doğrusal kombinasyonu şeklinde yazılabilen iki tane moleküler orbital verecektir:

$$\psi^\alpha = c_7^\alpha p_{xA} + c_8^\alpha p_{xB}$$

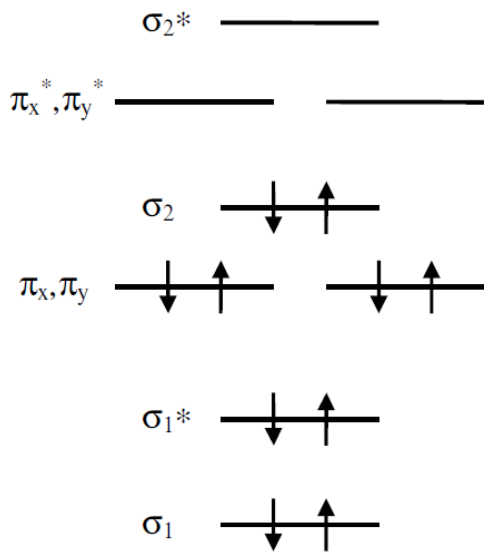
Bu orbitaller, x eksenindeki yansımaya göre “-” işaret alır, dolayısıyla π_x orbitalleri şeklinde gösterilir. π_x orbitallerinin nitelik olarak anlamı, yukarıda verilen π_y orbitalleri ile aynıdır, gösterimde π_x orbitallerinin sayfa dışına taşabileceğini tahmin edebiliriz.

4) Orbitallerin çubuk diyagrama uygun doldurulması

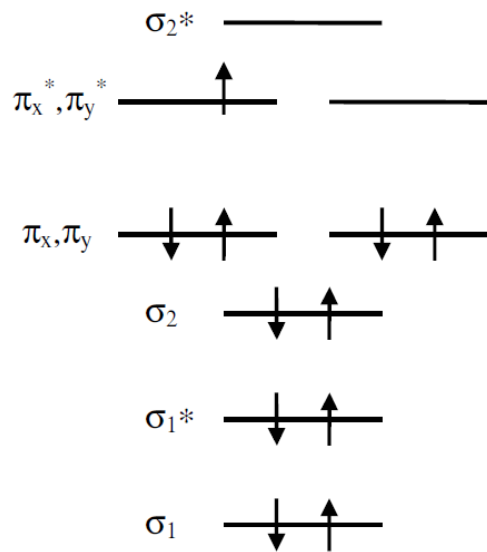
Burada en önemli husus, orbitallerin enerji sıralamasını bilmektir. Bu, yukarıdaki matriste, sıfırdan farklı matris elemanlarını değerlendirerek ve elle çözümü çok yorucu olan genelleştirilmiş özdeğer problemini çözerek yapılır. Ancak genel bir kural olarak, diatomik moleküller için ortak bulunan sadece iki MO diyagramı vardır:



Böylece tek sorun, ikinci σ -bağ orbitallerinin, π -bağ orbitallerinin üstünde mi yoksa altında mı yer alacağıdır. Uygulamada, σ -orbitali (önemli p_z karakteri olan), periyodik tabloda soldan sağa doğru gidildikçe kararlı hâle gelir. N atomu dahil N atomunun solunda yer alan atomlar için σ -orbitali daha az kararlı ve N atomunun sağında kalan atomlar için daha çok kararlıdır. Mevut bir orbital enerji diyagramımız varsa, elektronları çubuk diyagram şeklinde gösterebiliriz. Örneğin; CO molekülünde 10 değerlik elektronu vardır ve temel düzey için aşağıda solda verilen diyagram gibi bir çubuk diyagram olacağını tahmin edebiliriz. Ayrıca, NO molekülünde bulunan 11 değerlik elektronu, sağda gösterilen çubuk diyagramla verilir:



CO molekülünün MO diyagramı



NO molekülünün MO diyagramı

Çubuk diyagramlardan doğrudan elde ettiğimiz önemli bir özellik vardır: en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO). Örneğin; CO molekülünde HOMO, bir σ -bağ orbitali iken LUMO, π^* -antibağ orbitalidir. Bundan başka NO molekülünde, HOMO ve LUMO' nun her ikisi de π^* orbitalidir. Bu orbitaller, en basit şekilde reaktiviteyi tanımlar. Molekül elektron verdiğinde, elektron, HOMO' dan ayrılır, molekül elektron aldığı anda ise elektron LUMO' ya yerleşir.

5) Enerjinin hesaplanması

Burada diatomik moleküller hakkında çok az şey söylenebilir. Orbital enerjilerini kesin olarak bilemediğimizden molekülün bütün enerjilerini tahmin etmek oldukça zordur. Orbital enerjilerini bilseydik örneğin CO için toplam enerji,

$$E_{CO} = 2E_{\sigma 1} + 2E_{\sigma 1^*} + 2E_{\pi x} + 2E_{\pi y} + 2E_{\sigma 2}$$

şeklinde olurdu. Bu orbital enerjilerini bilmediğimiz için, diatomik moleküllerde bağımsız elektron modelinin doğruluğunu değerlendiremiyoruz.

Ancak, bağ derecesi, MO enerjileriyle iyi uyum gösteren yararlı bir ifadedir. Bir diatomik molekül için bağ derecesi basitçe aşağıdaki gibidir:

$$((\text{Bağ elektronları sayısı}) - (\text{Antibağ elektronları sayısı}))/2$$

2 faktörü, bir bağ oluşturmak için iki elektron gerektiğini gösterir. Yüksek bağ derecesi, bağın daha kuvvetli olduğunu, düşük bağ derecesi ise zayıf bir bağ olduğunu gösterir. Böylece MO teoriden, deneysel olarak ta doğrulanabilen, CO molekülünün (bağ derecesi 3), NO molekülünden (bağ derecesi 2.5) daha kuvvetli olduğu sonucu çıkar: NO molekülünün bağ enerjisi, 6.5 eV iken CO molekülünün bağ enerjisi, 11.1 eV' dur.

Diatomik moleküller için MO teoride başarılı, başka tahminler de vardır: O₂ molekülünde, triplet temel düzey spini olduğu, CO' in N₂ molekülünden biraz daha kararlı olduğu, C₂ molekülünde HOMO' nun dejenere olduğu,..... doğru bir şekilde tahmin edilir. Genel olarak, bağımsız parçacık modeli esas alındığında MO teoride, bir dizi kimyasal özellik şaşırtıcı bir şekilde doğru olarak tahmin edilir.