


T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ
VE BUNUN BAZI ORGANİK
MOLEKÜLLERE UYGULAMASI

İdris KABALCI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya, 1997

67353

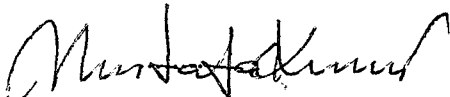
T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

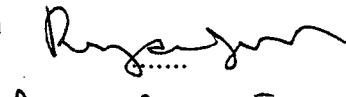
MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ
VE
BUNUN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERE UYGULAMASI


İdris KABALCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 11.07.97 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği /oy çokluğu ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Mustafa KUMRU
(Danışman)


Prof. Dr. Rıza OĞUL
(Üye)


Yrd. Doç. Dr. Ayhan DİMAÇ
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ VE BUNUN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERE UYGULAMASI

İdris KABALCI
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Mustafa KUMRU

1997, Sayfa : 69

Jüri : Doç. Dr. Mustafa KUMRU

Prof. Dr. Rıza OĞUL

Yrd. Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN

Bu çalışmada, Hückel metodu kullanılarak doymamış hidrokarbonların π moleküler orbitallerinin açıklanmasıyla Moleküler Orbitallerin simetri özellikleri araştırıldı. Birinci bölümde, atom orbitallerinin lineer kombinasyonları açıklandı ve Hückel yaklaşımının temel kavramları üzerinde duruldu. Çok sayıda orbitalleri içine alan problemlerde, yüksek mertebeli seküler denklemler elde edildi. Böylece simetri faktörleri göz önüne alınarak bu seküler denklemler çözüldü. İkinci bölümde, moleküler orbitallerde Hückel yaklaşımının etilen, naftalin gibi moleküllere uygulanması neticesinde, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları açıklandı ve onların enerjileri, elektronik geçişleri ve konfigürasyon etkileşimleri hesaplandı. Bunun yanı sıra, p-Toluidin için Hückel metodu kullanılarak, molekülün enerji seviye diyagramı ve elektron yoğunlukları da hesaplandı.

ANAHTAR KELİMELER: Atomik orbital, moleküler orbital, Hückel, bonding, antibonding, simetri.

ABSTRACT

Master Thesis
MOLECULAR ORBITAL THEORY
AND
ITS APPLICATION TO SOME ORGANIC MOLECULES

İdris KABALCI
Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mustafa KUMRU

1997, Page : 69

Jury : Assoc. Prof. Dr. Mustafa KUMRU

Prof. Dr. Rıza OĞUL

Assoc. Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN

In this study, the symmetry properties of molecular orbitals are investigated, emphasizing the π molecular orbitals of unsaturated hydrocarbons by using "the Hückel Method". In the first section, linear combinations of the atomic orbitals are explained and the basic concepts of the Hückel Approximation are discussed. It is shown how problems involving large number of orbitals and thus, potentially, high-order secular equations are formulated so that symmetry considerations simplify these equations to the maximum extent possible. In the second section, as a result of applying "the Hückel Approximation on Molecular Orbitals" on molecules like ethylene; naphthalene, linear combinations of the atomic orbitals are explained and their energies, electronic transitions and configuration interactions are calculated. Additionally, energy level diagram and electron densities of p-Toluidine are calculated according to the Hückel Method.

KEY WORDS: Atomic orbitals, molecular orbitals, Hückel, bonding, antibonding, symmetry.

TEŞEKKÜR

Bu tezin oluŐunu sırasında yapılan hesaplamalarda ve en uygun forma getirilmesinde yardımlarını ve değerli zamanını esirgemeyen, teorik bilgi ve tavsiyelerinden yararlandığım danışman hocam sayın *Doç. Dr. Mustafa KUMRU* ya teŐekkürlerimi bir borę bilir, saygılar sunarım.

Ayrıca, ęalıŐmalar süresince değerli bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim sayın *Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN* e en içten dileklerle teşekkür ederim. Bilgisayar hesaplamalarında yardımları nedeniyle, sayın *Doç. Dr. Bahtiyar MEMEDOV* a teŐekkürlerimi sunarım. Bilgisayar yazılımında ve düzenlenmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, *Fatih Üniversitesi* Bilgisayar Merkezinde değerli arkadaŐım sayın *Özgür UYSAL* a Őükranlarımı arzederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER.....	vii
BÖLÜM 1	
1.1. Giriş	1
1.1.1 AOLK Yaklaşımı	3
1.1.2 Hückel Yaklaşımı ve enerji seviye diyagramı.....	6
1.1.3 Orbitalerin Bağ Karakteri	9
1.2. Seküler Denklemlerin Simetri Özellikleri.....	9
1.3. Karbosiklik Sistemler.....	12
1.3.1 Delokalizasyon (rezonans) Enerjisi	18
1.3.2 $4n + 2$ kuralı	21
BÖLÜM 2	
2.1. Giriş.....	23
2.2 . Etilen.....	23
2.3. Naftalin.....	25
2.4. p-Toluidin.....	41
BÖLÜM 3	
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	46
KAYNAKLAR.....	48
EK 1.....	50
EK 2	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

AO	: Atomik orbital
D_{2h}	: Bir simetri nokta grubu
g(gerade)	: Simetrik
HFR	: Hartree-Fock-Roothaan
AOLK	: Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
AOLK-MO	: Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ve moleküler orbital
MO	: Moleküler orbital
MOT	: Moleküler orbital teori
SLKA	: Simetrinin lineer kombinasyonlara adaptasyonu
u(ungerade)	: Antisimetrik
α	: $p\pi$ orbitalindeki etkileşme öncesi enerji.
β	: Komşu atomlardaki orbitaller arası etkileşme enerjisi.
Γ	: İndirgenemez temsil.
ψ	: Orbitalin dalga fonksiyonu

BÖLÜM 1

1.1 Giriş

Kuantum mekaniğinin problemleriyle ilgili olarak geliştirilen yaklaşımlardan iki tane metod, çok elektronlu atom ve moleküllerde kullanılması bakımından gayet elverişlidir. Bu iki metod, Atom Orbitallerinin Lineer Kombinasyonu (AOLK) ve Hückel yaklaşımıdır. Heitler-London ve Slater- Pauling veya valans bağ metodları ise, ele alınan bir çok moleküllere başarıyla uygulanmıştır. 1927 yılında Heitler-London H_2 molekülüne Schrödinger denklemini uygulamış ve iki merkezli kovalent bağının kuantum teorisini kurmuşlardır. Heitler-London teorisi, Slater-Pauling tarafından çok atomlu moleküllere genelleştirilmiş ve böylece çok atomlu moleküllerin valans bağ metodu olarak adlandırılan metod geliştirilmiştir. Moleküller, atomlardan meydana geldiklerine göre; molekülün dalga fonksiyonu da, bireysel atomların dalga fonksiyonlarından oluşmaktadır. Hund-Mulliken veya Moleküler Orbital Teori (MO), atomların elektron konfigürasyonlarını içine almasıyla beraber, Bohr teorisinden itibaren moleküllere kapsayacak şekilde uygulama alanı bulunmaktadır. Bohr teorisi, hidrojen atomunun özelliklerini izah etmektedir. Ancak Bohr teorisinin çok elektronlu atomlara veya moleküllere uygulandığında, deney sonuçlarına uygun olmadığı görülmüştür. Deneyle uyumlu olmamasının nedeni Bohr teorisinin yarı-klasik teori olmasındandır. Kuantum mekaniği olarak, elektronların her birine, bir elektron orbitali karşılık geldiği gibi, bir kaç elektron orbitalinin oluşturduğu dalga fonksiyonunda moleküler orbitaller karşılık gelmektedir.

Slater ve Pauling tarafından geliştirilmiş olan valans bağ teorisinde iki atom arasındaki bütün bağlar, iki merkezli bağ olarak göz önüne alınmıştır. Bu bağlar arasındaki etkileşimin göz önüne alınması, MOT nin anlaşılması bakımından faydalıdır. Kuantum Mekaniğinin Bohr'un yarı-klasik teorisinden iki tane farkı vardır:

1. Kuantum mekaniğine göre elektronlar parçacık değil, dalga şeklindedir.
2. Bohr teorisinde elektronların seçilmezliği ilkesi dikkate alınmamıştır.

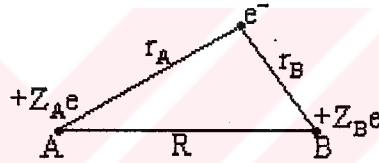
Eğer, elektronları temsil eden iki yük bulutu birbirini örtmüyorsa bu iki elektron seçilebilir. Elektron bulutlarının birbirini örtmesi halinde ise burada bulunan elektronları Klasik mekanikten yararlanarak tanımlayamayız, ancak Kuantum mekaniğine göre elektronların birbirini örtmesi halinde yeni kuvvetler meydana gelmektedir. Bu kuvvetlere örtme kuvvetleri veya Pauli kuvvetleri adı verilmektedir. Bunun yanısıra, bağ yapan(bonding) ve yapmayan(antibonding) atomlar hakkında herhangi bir görüş bulunmadığı durumlarda ise, kimya bilgisi ile desteklenenler seçilir. Moleküler orbital teori, bir moleküldeki bütün orbitallerin, tüm molekülü kapsayacak şekilde, yani bu orbitalleri dolduran elektronların tüm molekülde delokalizasyonu düşüncesi ile ele alınmaktadır. Bu teori, doğal olarak molekülün belirli kısımlarındaki dalga fonksiyonlarının önemli özelliklerini açıklamaktadır. Yani, MOT nin tam muhtevası, lokalize olan bağlar olup, burada lokalizasyon valans bağ işlemlerindeki gibi “içerde tutmak” anlamında değildir. MOT de, orbital işlemleri genel olarak bir molekülün tamamıyla üstüne yayıldığından, moleküllerin simetrik özelliklerinin göz önüne alınmasıyla, bu teori için faydalı sonuçlar elde edilmektedir. MOT, MO lerin dalga fonksiyonlarının simetri özelliklerinin bilinmesine imkan verirler. Bu bilgiler ışığında; herhangi bir kuantum hesaplamalarının yapılmasıyla, bağlar hakkında faydalı sonuçların bulunması mümkün olmaktadır. Detaylı hesaplamalarla; MO lerin simetri özelliklerinin kullanılması ile bir çok integrallerin sonuçlarının tam olarak sıfıra eşit olduğu gösterilebilir.

Moleküllerin büyük ölçüde farklılık gösteren durumlarında küçük organik moleküllerden iyonlara ve biyolojideki hayati önemi olan organik moleküllerin elektronik yapısının, teorik araştırmalarındaki karmaşıklığı önemli bir şekilde artmaktadır. Bu karmaşıklıkların açıklanması için moleküllerin yapısının bilinmesi gerekmektedir. Burada MOT kullanılarak, belirli düzeyde molekülün özellikleri izah edilmektedir. MOT de overlapın(örtme) kapsanıp, kapsanmamasıyla ilgili olarak uygulanan yaklaşımlardan bir tanesi, Hückel yaklaşımı olarak bilinmektedir.

Her ne kadar, temel prensiplerde çeşitli moleküllerin davranışları aynı olsa da; organik, inorganik ve organometalik moleküllerin ele alınmasıyla uygulanan pratik prosedürler de farklılık vardır. Bu bölümde, bundan sonraki bölümdeki uygulamalara temel teşkil edecek kapsamda Moleküler Orbital Teori ile ilgili temel kavramlar sunulacaktır (Albright ve ark. 1977, Cotton 1971).

1.1.1 AOLK yaklaşımı

Moleküler orbitallere basit bir örnek olması nedeniyle, iki atomlu moleküller için orbital setlerini göz önüne alalım. A ve B gibi pozitif iki çekirdeğin R mesafesinde bulduklarını (Şekil 1.1) varsayalım.



Şekil 1.1. İki atomlu molekülde elektron hareketi.

Elektron A'nın yakınında ise, ϕ_A atomik orbitali ile tanımlanırken, B'nin yakınında bulunduğu durumda ϕ_B atomik orbitali ile gösterilir. AB molekülü için ϕ_A 'nın ve ϕ_B 'nin lineer kombinasyonlarını yazabiliriz. Böylece ϕ_A ve ϕ_B gerçek dalga fonksiyonları,

$$\psi = c_1\phi_A + c_2\phi_B \quad (1.1)$$

olarak yazabiliriz. Burada c_1 ve c_2 normalizasyon katsayıları olarak tanımlanır. Bu yazılım atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (AOLK) adını almaktadır. Hamilton operatöründe, elektronun kinetik enerjisinin yanı sıra, çekirdekle etkileşmeden dolayı meydana gelen potansiyel enerjinin de göz önüne alınmasıyla aşağıdaki denklem ;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B e^2}{r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} \quad (1.2)$$

yazılır. Denklem (1.2) de r_A , A numaralı çekirdek ile elektron arasındaki mesafe olarak tanımlanır. Dolayısıyla bu kısım, r_A mesafesindeki Coulomb etkileşme enerjisidir. Aynı şekilde r_B , B numaralı çekirdek ile elektron arasındaki mesafe olup, r_B mesafesindeki Coulomb etkileşme enerjisi olarak bilinir. Denklem (1.2) deki ilk kısım elektronun kinetik enerjisi, ikinci ve üçüncü kısımlar Coulomb etkileşme enerjileri ve dördüncü kısım A ile B numaralı çekirdeğin etkileşme enerjisidir. Burada ϕ_A ve ϕ_B atomik orbitalleri, normalizasyon şartlarını sağlarlar(Ballhausen 1965).

Yaklaşımların uygulandığı MO fikrinden açık bir şekilde elde edilen, (AOLK) atomik orbitallerin lineer kombinasyonu yaklaşımıdır. Moleküler orbital metodunun (MO) temel kavramı, bütün molekülün üzerinde genelleşen bir elektronun dalga fonksiyonunun her bir elektrona işaretlenerek, bir molekül için uygun elektronik dalga fonksiyonlarının bulunmasıdır. Basit bir prosedür olarak yazılırsa, verilen her bir elektron için, elektronun uzay koordinatlarına bağlı olan bir dalga fonksiyonu, moleküler orbital (MO) olarak adlandırılır. Her bir MO farklı atomlardaki atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak yazılır. i. atomik orbitali ϕ_i ve k. moleküler orbitali ψ_k ile gösterilmesiyle aşağıdaki,

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \phi_i \quad (1.3)$$

yazılır. ϕ_i ler temel set olup, seçilen değerlere uygun olarak normalize edilir. Bu özellik, şu denklem ile ifade edilir.

$$\int \phi_i^* \phi_i d\tau = 1 \quad (1.4)$$

AOLK-MO lerin kullanılmasıyla dalga denkleminin bir kısmı aşağıdaki yol ile, seküler denklem olarak adlandırılan şekilde geliştirilir. Dalga denklemini,

$$\mathcal{H}\psi - E\psi = (\mathcal{H} - E)\psi = 0 \quad (1.5)$$

formunda yazılır. ψ için AOLK ifadesi,

$$\sum_i c_i (\mathcal{H} - E)\phi_i = 0 \quad (1.6)$$

ile verilir. Daha açık olması bakımından, fazla genelleşmeye girmeksizin, AOLK-MO nin ilk iki teriminin alınması ile müteakip gelişmeler kolay olmaktadır. Böylece (1.6),

$$c_1(\mathcal{H} - E)\phi_1 + c_2(\mathcal{H} - E)\phi_2 = 0 \quad (1.7)$$

formunu alır. (1.7) denklemi ϕ_1 ile çarpıldıktan sonra, sol tarafın dalga fonksiyonlarının bütün uzay koordinatları üzerinden integrali alınarak,

$$c_1 \int \phi_1(\mathcal{H} - E)\phi_1 d\tau + c_2 \int \phi_1(\mathcal{H} - E)\phi_2 d\tau = 0 \quad (1.8)$$

elde edilir. (1.8) denklemini sadeleştirmek için, aşağıdaki tanımlar sunulabilir:

$$H_{ii} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_i d\tau \quad (1.9)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j d\tau \quad (1.10)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (1.11)$$

H_{ii} integrali, ϕ_i atomik orbitallerin enerjisini verir. H_{ij} integralleri, AO çiftleri arasındaki etkileşme enerjisini verir. S_{ij} ise overlap(örtme) integralleri olarak adlandırılır. E enerjisi basit olarak,

$$\int \phi_i E \phi_j d\tau = E \int \phi_i \phi_j d\tau = E S_{ij} \quad (1.12)$$

şeklinde gösterilir. Şimdi, (1.8) denklemi;

$$c_1 (H_{11} - E) + c_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (1.13)$$

şeklinde yazılabilir. (1.7) denklemi, ϕ_2 ile çarpılıp integrali alınırsa,

$$c_1 (H_{21} - ES_{21}) + c_2 (H_{22} - E) = 0 \quad (1.14)$$

şeklini alır. Bu iki denklem, c_1 ve c_2 ye bağlı olarak homojen lineer denklemler sistemidir. Onların $c_1 = c_2 = 0$ daki çözümleri önemsizdir. Lineer homojen denklemler teorisinin kullanılmasıyla, c_i katsayılarının oluşturduğu matrislerin determinant değeri sıfıra eşitlenirse, diğer önemli çözümler elde edilir(Cramer teoremi). Böylece, seküler denklem olarak adlandırılan,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.15)$$

determinantı yazabiliriz. E nin değerleri için, H_{ii} , H_{ij} ve S_{ij} lerin sayısal değerleri tahmini olarak hesaplanır ve yaklaşımların, bazı temel seviyedeki hesaplamaları yapıldıktan sonra seküler denklem çözülür. Determinantların cebirsel olmasından yararlanarak n x n determinantı, enerjideki polinomial denklemin n. mertebesine

yükselir. Mesela, (1.15) denklemini için, $S_{ij} = S_{ji}$ ve $H_{ij} = H_{ji}$ eşitlikleri arasındaki böyle bir bağlantı sağlanırsa, aşağıdaki kuadratik denklem elde edilir.

$$(1 - S_{12}^2)E^2 - (H_{11} + H_{22} - 2H_{11}S_{12})E + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0 \quad (1.16)$$

Taban ve birinci uyarılmış durum enerjilerinin üst limitlerinde (varyasyon teoremi ile) E_1 ve E_2 gibi iki farklı değer verilmesiyle, bu denklemin çözümlerini göstermek mümkün olmaktadır (Kumru 1995).

E_1 değeri, (1.13) ve (1.14) denklemlerinde kullanılırsa; verilen E_1 enerjisine sahip ψ_1 MO lerinin c_{11} ve c_{12} katsayıları için bu denklemin çözümleri yapılabilir. Benzer olarak, E_2 enerjisine sahip ψ_2 MO lerinin c_{21} ve c_{22} katsayıları için (1.13) ve (1.14) denkleminin çözümü yapılır.

Böylece, genellikle matris elamanı olarak adlandırılan H_{ii} , H_{ij} , S_{ij} farklı integral değerlerinin kullanılması ile MO lerin enerjileri, AOLK-MO lerin bilinen açık ifadelerinden, AOLK-MO yaklaşımında hesaplanabilir. Enerji değerleri bilindikten sonra c_{ii} katsayılarını tayin etmek mümkündür. Böylece AOLK-MO ler için kesin ifadeler elde edilmektedir.

1.1.2 Hückel yaklaşımı ve enerji seviye diyagramı

AOLK-MO yaklaşımı özetlendikten sonra (1.9), (1.10) ve (1.11) integrallerinin değerini anlamak için, daha fazla yaklaşıma gerek kalmadan sonuca gidilebilir. Organik moleküllerde bulunan π elektronları, molekül boyunca hareket ederek onun dengeli olmasını sağlar. σ elektronlarının ise moleküle olan etkisi azdır. AOLK yaklaşımlarını dikkate alarak ve bazı sadeleştirmelerin yapılmasıyla, Hückel yaklaşımı olarak adlandırılan metod karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle Hückel metodu yalnız π elektronlu moleküllere uygulanır (Kumru ve ark. 1993).

Hückel yaklaşımında, komşu olmayan ($i \neq j$) i. ve j. atomlar için, $H_{ij} = 0$ dir. Bunun nedeni komşu olmayan atomların π elektronlarının bulutlarının birbirini

örtmesinin çok küçük olmasından dolayıdır. Komşu atomlarda ise $H_{ij} = \beta$ olarak alınır. Aynı zamanda ($i \neq j$) olduğunda, overlap integralleri, yani; $S_{ij} = 0$ dır. Eğer,

$$\psi_i = N_i \sum_j a_{ij} \phi_j$$

olduğunda; gerekli şart,

$$\int \psi_i \psi_i d\tau = 1$$

ise,

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_i^2} &= \int \left(\sum_j a_{ij} \phi_j \right)^2 d\tau \\ &= \sum_j a_{ij}^2 \int \phi_j \phi_j d\tau + \sum_{\substack{j,k \\ (j \neq k)}} a_{ij} a_{ik} \int \phi_j \phi_k d\tau \end{aligned}$$

elde edilir. Overlap sıfıra eşit olduğundan ikinci toplam sıfıra eşittir. ϕ_j lerin normalize olduğu varsayıldığından, birinci toplam $\sum_j a_{ij}^2$ ye eşittir. Böylece,

$$\frac{1}{N_i^2} = \sum_j a_{ij}^2$$

veya

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{\sum_j a_{ij}^2}}$$

dir. Özel bir durum için bütün a_{ij} lerin ± 1 olması normaldir. Burada $N_i = \frac{1}{\sqrt{n}}$ olup, n ise lineer kombinasyonlar'daki atomik orbitallerin sayısıdır.

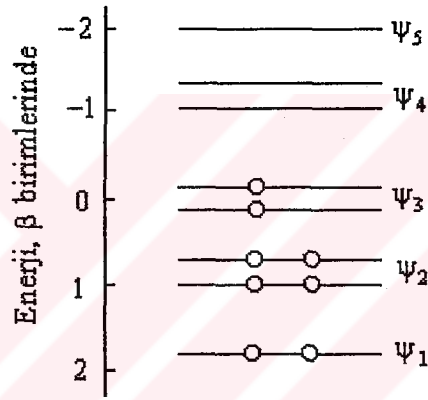
Hückel yaklaşımı hidrokarbonların π orbitallerine uygulandığında aşağıdaki uygun notasyon ile göstermek gerekir.

$\alpha = H_{ii}$ değerleri ile etkileşmeden önce karbonun $p\pi$ orbitalindeki bir elektronun enerjisi.

$\beta = H_{ij}$ komşu atomların orbitalleri arasında ki etkileşme enerjisi.

Seküler denklemde, eğer enerjinin sıfırncı değeri α ve enerjinin birim değeri β alınırsa; daha fazla sadeleştirmeler ortaya çıkar (yani set sıfıra eşitlenir). Tabii olarak β negatif bir değer ile gösterilir. Böylece MO deki bir elektron, p_r orbitallerindeki izole olmuş bir elektrondan daha kararlıdır .

MO lerin hesaplanmış değerlerini Şekil 1.2 deki gibi çizmek faydalıdır. Enerji değeri düşey çizgiyle gösterilmiş olup her bir orbital, orbitalin enerjisine karşılık gelen değerlerde kısa yatay çizgilerle verilir. Çift dejenere orbitaller için, birbirine yakın olarak çizilmiş çizgiler kullanılmıştır. Elektronlar tarafından orbitallerin doldurulması çizgi üzerinde küçük dairelerin yerleştirilmesi ile gösterilir (Albright ve ark. 1977).



Şekil 1.2 Enerji seviye diyagramına bir örnek.

Pauli ilkesine göre, bir atom içinde aynı kuantum sayılar setine sahip iki elektron bulunamaz. Bir molekülün temel seviyesindeki MO lerin doldurulma mertebesi, bir atomun temel seviyesinde bulunan orbitallere bağlıdır. Böylece bir elektronun doldurulmamış daha düşük seviyenin içine gitmesi halinde bazı sınırlamalar olacaktır. Ancak, spinleri zıt işaretli olan (temel ilke) iki elektron tek seviyeyi işgal edebilir. Elektronlar dejenere orbitallerde yer değiştirmesi halinde, toplam spini 1 olan iki dejenere orbitalin her biri elektronlar tarafından doldurulmaktadır (Barrow 1963).

1.1.3 Orbitalerin bağ karakteri

Teorik durumlarda, aralarında etkileşme olmayan farklı atomik orbitallerin enerji seviyelerinin sıfır olarak seçilmesi problemlerin çözümlerini kolaylaştırmaktadır. Molekülün asıl yapısında, bazı MO ler düşük enerjili, bazıları ise yüksek seviyeli olacak ve aynı enerjiye sahip durumlarda, bu seviyeler sıfır olarak alınacaktır. Enerjisi tümüyle sıfır olan, etkileşmeyen atomik orbitallerden, sonra mevcut olan MO ler bağ(bonding) yapan orbital olarak adlandırılır. Bunların tüm enerjileri sıfırdan büyük olursa, bunlarda antibağ(antibonding) orbitalleri olarak adlandırılır. Enerjisi tam olarak sıfır olmayan orbitaller ise nonbonding orbitalleri olarak adlandırılır. Örneklerle izah edecek olursak, (Şekil 1.2 bak.) güçlü bağ olan MO ψ_1 , daha az güçlü bağ olan çift dejenereli MO ψ_2 , çift dejenereli bir nonbonding MO ψ_3 , çift dejenereli hafif antibonding MO ψ_4 , ve dejeneresi olmayan güçlü antibonding bir MO ψ_5 dir.

1.2 Seküler Denklemlerin Simetri Özellikleri

Hückel yaklaşımında yapılan sadeleştirmeler neticesinde seküler denklem, n tane atomik orbitale, n - mertebeli determinant yapısını içine alan, naftalin için seküler determinantlar türetilenektir. Determinant tipinde istenilen açıklamalar ile birlikte, simetri göz önüne alınarak bu seküler determinantlar çözülür.

Atomik orbitalin temel setleri göz önüne alınarak, determinant tipindeki seküler denklemler elde edilir. Burada genellikle H_{ij} ve S_{ij} ler sıfırdan farklıdır. Tek yaklaşım, bulunan bu seküler denklemin üzerindeki bazı setlerin sıfıra eşitlenmesidir. Atomik orbitalleri kapsayan integral setleri veya bu sınıfların mantıklı bir yaklaşımı başlangıç olarak önemlidir.

Atomik orbitallerin $n \times n$ boyutlu seküler determinantının yazılmasının yerine, orbitallerin temel setlerinin n - ortonormal lineer kombinasyonlarının $n \times n$ boyutlusunu kullandığımızı varsayalım. Diyelim ki, daha fazla olarak molekülün nokta grubunun indirgenemez temsilleri için temel formda olan fonksiyonlardan her birinden

bir tanesinin, SLKA larının lineer kombinasyonları gerekli kılmasıdır. Sonra farklı integraller aşağıda ki gibi gösterilir.

$$\int \psi_i \psi_j d\tau \text{ ve } \int \psi_i \mathcal{H} \psi_j d\tau$$

ψ_i ve ψ_j nin sıfırdan farklı olma özelliği, aynı indirgenemez temsillere ait olmasıyla ilgilidir . Önceki bilgiler göz önüne alınarak, seküler denklemin yapısı üç adımda incelenir.

1. Grubun temsili için atomik orbitallerin setinin kullanılması ve bu temsillerin indirgenemez bileşenlere indirgenir.

2. İndirgenemez temsillerin her birine karşılık gelen lineer kombinasyonların içinde temel orbitallerin toplanması. Böylece SLKA ları genellikle izdüşüm operatörlerinin kullanılmasıyla sistematik olarak çözülür.

3. SLKA larının bütünü, listede oluşan temsillere ait olur. Seküler determinantın satır ve sütunları bu listelerin kullanılmasıyla etiketlenir. Seküler determinantın satırları ve sütunları arasındaki doğrultuda elamanları aynı indirgenemez temsiller olarak sıfırdan farklı olabilir ve bu sıfırdan farklı elamanlar temel diyagonal şeklindedir. Böylece seküler determinant tamamlanmış olur.

Hesap işlerinin azaltılmasında ve bütün elverişsizliklere rağmen(etilen, allil gibi moleküller için) dijital kompüter kullanmadan açıkca kağıt ve kalem ile simetri faktörlerinin çok miktarda ikna edici çözümlerini hesaplamak mümkün olmaktadır.

Moleküler orbital teori ile ilgili olarak HFR denklemlerine kısaca değinmek faydalıdır. Kuantum mekaniğinin geniş bir alanına uygulanan Hartree-Fock-Roothaan teorisi, gerçekten basit kavramları kapsamaktadır. Hartree MOT ni bir elektronlu atomlara uygulamıştır. Fock ise MOT sini kullanırken spin hareketini de göz önüne almıştır. Roothaan ise MOT ni çok elektronlu atom ve moleküllere genişletmiştir. Atom veya moleküldeki çok elektronlu sistemlerin, tanımlanan tekli konfigürasyonunun en iyi şekilde tanımlanıp bulunmasına imkan vermektedir.

Dalga fonksiyonlarının uygun formlarında, ortonormal olan bir elektron orbitali için Slater determinanı bir çok durumlarda Hartree-Fock teorisinin başlangıcını teşkil etmektedir. Bunu şu şekilde yazarız;

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Burada χ_i orbitallerinin ortonormalizasyonu,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$$

şeklindedir.

Genel olarak Fock operatörü,

$$F(1) = H(1) + \sum_{j=1}^N (J_j(1) - K_j(1))$$

şeklinde yazılır.

Yani, Fock operatörü orbitaller üzerinde tanımlanmış olup, Coulomb (J) integrali ve exchange (K) integraline bağlıdır. Atom ve moleküller sistemlerin orbitallerinin tanımlanmasında, Hartree-Fock denklemlerinin çözümleri, en uygun determinantları verecektir. Yani, özdeğer denklemi olarak,

$$F\chi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \chi_j, \quad i=1,2,\dots,N$$

yazılır. Hartree-Fock orbitallerinde tanımlı olan Fock operatörü (F) özdeğer denklemi olarak şu şekilde yazılır:

$$F\chi_i = E_i \chi_i$$

Burada E_i , Hartree-Fock (χ_i) orbitallerinin dalga fonksiyonlarını tek determinant şeklinde izah etmektedir. Roothaan bu temel setlerin MO lere uygulanmasını önermiştir. Yani, N-elektronlu molekül, N tane spin orbitallerinin Slater determinantı şeklinde yazılması tanımlanmıştır. HFR eşitliği, genel olarak;

$$\sum_{i=1}^N (F_{ij} - ES_{ij})c_{jk} = 0$$

bu şekilde ifade edilmektedir(Christoffersen 1989).

1.3 Karbosiklik Sistemler

Sistem olarak çok iyi bilinen ve önemli olan benzeni göz önüne alarak başlayalım. C_6H_6 molekülünde her bir C atomunun etrafında üç tane σ bağı ve bir tanede π bağı bulunmaktadır. Organik kimyada deformasyona uğramış olan elektron bulutu, hibritleşmiş elektron bulutu olarak adlandırılır. Hibritleşmiş elektron bulutu saf elektron bulutlarından meydana gelir. Pauling e göre elektron bulutlarının hibritleşmiş atom haline geçmesi çok elverişlidir. σ elektronları düzlem üzerinde sp^2 hibritleşmesi nedeniyle üç tane bağ oluşturur. Bu σ bağ elektronları yalnız iki atom arasında hareketlidir. π elektronları ise aynı düzleme dik olan ve birbiri ile yandan örtmeye sahip saf atom orbitallerinden oluşur. Bu molekül D_{6h} nokta grubuna aittir (Cotton 1971).

D_{6h} grupları D_6 grubunun eksenlerine sahip olmanın yanısıra onun iki katlı eksenlerini de içine alan, dolayısıyla C_6 eksenine dik olan σ_h simetri düzlemine ve ayrıca C_n eksenini boyunca kesişen ve her biri iki katlı eksenini içine alan σ_v düzlemlerine sahiptir. Her bir karbon atomu üzerinde bir tane olmak üzere altı $p\pi$ orbitalinin, D_{6h} grubunun bir temsili için temel olarak alındığında şu sonucu elde ederiz:

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
Γ_π	6	0	0	0	0	-2	0	0	0	-6	2	0

Burada D_{6h} ,naftalin molekülünün nokta grubunu göstermektedir. D_{6h} satırının devamında naftalin molekülünün simetri elamanları görülmektedir. Γ_π ise, naftalin molekülünün simetri elamanlarına karşılık gelen indirgenemez temsili ifade etmektedir. E özdeşlik elamanı olup, grubun herhangi bir elamanıyla etkileştiğinde

elamanın kendisini vermektedir. C_6 ise 6 katlı saf dönme eksenini olarak bilinir. i , simetri merkezi veya inversiyon olarak bilinir. Simetri merkezi bir noktaya göre yansımaya karşılık gelen simetri elamanıdır. S_3 , 3 katlı dönme-yansıma veya saf olmayan dönme eksenini olarak bilinir. Yani, bir eksen etrafında dönme ve bunun ardından bu eksene dik bir düzlemde yansımaya karşılık gelen simetri elamanıdır. σ_h ise esas eksene dik yansıma simetri düzlemi, σ_v ise esas eksenden geçen yansıma simetri düzlemi ve σ_d esas eksene dik iki katlı eksenlerin açılı ortaylarından ve aynı zamanda esas eksenden geçen simetri düzlemdir. C_2'' eksenini ve σ_d ler hegzagonalin kenarlarını karşıdan karşıya ikiye bölmeleriyle ve C_2' eksenleri ve σ_v düzlemi karbon atomlarının karşısından geçmesiyle tanımlanır. Altı orbitalin setlerindeki her bir temel orbitalinde verilen operasyonların etkisiyle oluşan matris elemanlarının hatırlanmasıyla ve müteakip programlara göre diyagonal elemanlarının da katkıda bulunmasıyla daha önceki karakterler elde edilir. Eğer orbital 0 ise yönleri farklı olur, +1 ise kendi üzerine gider, eğer -1 ise orbital kendisinin negatif yönüne gider, bunun en basit anlamı yönünün aşağıdan yukarıya olmasıdır.

Bu temsiller şu şekilde verilir.

$$\Gamma_{\pi} = A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}$$

Burada, AOLK ların simetri çeşitlerine ihtiyaç olduğundan bu D_{6h} in bu temsiller için izdüşüm operatörlerinin kullanılmasıyla yapılır. A ve B bir boyutlu indirgenemez temsilleri, E ise iki boyutlu indirgenemez temsilleri göstermektedir. Alt indis olarak yazılan u (ungerade), indirgenemez temsile karşılık gelen dalga fonksiyonunun antisimetrik, g (gerade) ise simetrik olduğunu göstermektedir.

$(CH)_3$ durumu için AOLK larının bütün gerekli simetri özellikleri, eksensel olmayan C_6 dönme alt gruplarının operasyonlar vasıtasıyla determine edilebilir. C_6 grubunun temsilleri için altı $p\pi$ orbitallerinin setleri kullanıldığında aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$
Γ_ϕ	6	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\phi = A + B + E_1 + E_2$$

Burada, $\varepsilon = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$ olup, $\varepsilon^* = -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}$ şeklinde tanımlanır. İlk

olarak $\chi(E) = 6$ iken diğer bütün karakterlerin sıfır olduğunu not edelim. Bunun sebebi, E operasyonunda ki her bir ϕ_i nin kendi yönünde dönmesi esnasında her dönmenin gerekli olarak her ϕ_i yönelimleri de farklı yerlere olmaktadır. Açıkça, bu çeşit sonuçların C_n saf dönme grubundaki, her hangi n - elamanı için elde edilmesidir. İkincisi, indirgenemez temsillerin karakterlerine bir yol daha eklenerek E için $\chi = 0$ elde edilmiş olmasıdır. Burada karakter tablosunda ki her bir sütunun toplanmasıyla E den farklı olarak her operasyon için $\chi = 0$ dir. Eksensel olmayan saf dönme gruplarının indirgenemez temsillerinin temel özelliklerinden olan bütün C_n grupları için genel özelliklerdir. C_n grubu, n katlı bir tek simetri eksenine sahiptir. Bu eksen etrafında $(2\pi/n)k$, (burada $k = 1, 2, \dots, n-1$ dir) açısı kadar dönmeye karşılık gelen C_n^k dönme simetri elamanı vardır. Benzen molekülü için genelleşen bu sonuçlar, aşağıdaki kural ile açıklanır:

C_n grubunun indirgenemez temsillerinin her birine ait olan C_n dönme simetrisi ile devirli $(CH)_n$ molekülünün bir tanesi $n\pi$ moleküler orbitaline sahip olacaktır.

(CH)₃ sistemi, bu kuralın diğer örnekleriyle geliştirilir.

Benzen molekülünün tüm simetrisi ve bireysel p π orbitallerinin doğal simetrisinin göz önüne alınmasıyla, C_6 saf dönme grubundaki A, B, E_1 ve E_2 temsiller

zinciri D_{6h} grubundaki A_{2u} , B_{1g} , E_{1g} ve E_{2u} temsillerine dönüşür. Saf dönme grupları ile çalışmanın büyük avantajı $(CH)_3$ ün çok basit durumlarının örneklerdeki MO ler için AOLK toplamına yol açar. Grup teorisinin Kuantum mekaniğindeki uygulamalarında indirgenebilir olan temsillerin, indirgenemez temsillere ayrılması gerekmektedir. Bu nedenle Büyük Ortagonallik Teoreminden de yararlanarak indirgenemez temsillerin AO lerinin baz fonksiyonlarını bulmak için izdüşüm operatörleri kullanılır. \hat{P} , izdüşüm operatörünü aşağıdaki denklem ile ifade edebiliriz.

$$\hat{P} = \frac{n_i}{g} \sum_R \phi_i \hat{R}$$

Bu eşitlikte n_i indirgenemez temsillerin sayısı olup g ise grubun boyutu veya simetri elamanlarının sayısıdır. R ise simetri elamanlarını ifade etmektedir. Lineer kombinasyonlara ait olan simetri faktörlerinin her biri, izdüşüm operatörlerinin bir boyutlu temsillere uygulanmasıyla daha basit olarak elde edilir. Bu sonuçların elde edilmesinde, karakter tablosundaki simetri elamanlarından yararlanır.

C_6 nın herhangi bir temsili için, izdüşüm operatörünün ϕ_1 e etkisinin neticesinde 1 nolu karbon atomu üzerindeki $p\pi$ orbitalleri şöyle olur.

$$\begin{aligned} \hat{P} \phi_1 &= \chi(E) \hat{E} \phi_1 + \chi(C_6) \hat{C}_6 \phi_1 + \chi(C_6^2) \hat{C}_6^2 \phi_1 + \chi(C_6^3) \hat{C}_6^3 \phi_1 \\ &+ \chi(C_6^4) \hat{C}_6^4 \phi_1 + \chi(C_6^5) \hat{C}_6^5 \phi_1 \\ &= \chi(E) \phi_1 + \chi(C_6) \phi_2 + \chi(C_6^2) \phi_3 + \chi(C_6^3) \phi_4 \\ &+ \chi(C_6^4) \phi_5 + \chi(C_6^5) \phi_6 \end{aligned}$$

İkinci ifade sayısal mertebeli altı ϕ_2 lerin basit listesi olan $E, C_6, C_6^2, \dots, C_6^5$ bu altı operasyonun her birinin karakterlerle çarpımıdır. Bunun her biri ve her temsil için mutlaka doğru olmalıdır. Bu nedenle grubun karakterlerinin setleri AOLK-MO lerin katsayılarıdır. Grup teorisinde, nokta grupları iki kısma ayrılır. Abelyen nokta grupları ve Abelyen olmayan nokta grupları. Abelyen nokta gruplarında iki kısma ayrılır: Devirli abelyen nokta grupları ve devirli olmayan nokta grupları. Devirli abelyen nokta

grupları olarak, C_s grubu C_i grubu, C_n grubu, ve S_n grupları yazılabilir. Tartışma bütün devirli $(CH)_n$ sistemlerinin ait olduğu D_{nh} nokta gruplarına, eksensel olmayan C_n saf dönme gruplarına uygulanması ile genelleştirilebilir.

Somut bir örnek olarak benzen için ϕ lere bağlı olanları şöyle gösterebiliriz:

$$A: \quad \psi_1 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$B: \quad \psi_2 = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6$$

$$E_1: \begin{cases} \psi_3 = \phi_1 + \varepsilon \phi_2 - \varepsilon^* \phi_3 - \phi_4 - \varepsilon \phi_5 + \varepsilon^* \phi_6 \\ \psi_4 = \phi_1 + \varepsilon^* \phi_2 - \varepsilon \phi_3 - \phi_4 - \varepsilon^* \phi_5 + \varepsilon \phi_6 \end{cases}$$

$$E_2: \begin{cases} \psi_5 = \phi_1 - \varepsilon^* \phi_2 - \varepsilon \phi_3 + \phi_4 - \varepsilon^* \phi_5 - \varepsilon \phi_6 \\ \psi_6 = \phi_1 - \varepsilon \phi_2 - \varepsilon^* \phi_3 + \phi_4 - \varepsilon \phi_5 - \varepsilon^* \phi_6 \end{cases}$$

Pratik olarak AOLK-MO lerdeki tartışmaların iki dezavantajı vardır. Birincisi, onlar imajiner katsayıları ihtiva etmektedir. İkincisi, 1 e normalize değildir.

SLKA larına ait olan atom orbitallerinin bilindiği üzere, onlardan (1) katsayılarının eklenmesiyle ve (2) çıkarılmasıyla ve i ile bölünmesiyle kolayca E tipi temsillere ait atom orbitallerini buluruz.. Bunlardan ψ_3 ve ψ_4 ün eklenmesiyle,

$\psi(E_{1a}) = 2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_3 - 2\phi_4 - (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_6$ elde edilir. Sadeleştirme yapılırsa,

$$\psi(E_{1b}) = 2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6$$

Açık bir şekilde ikinci lineer kombinasyon $\psi_3 - \psi_4 / i$ olursa,

$$\begin{aligned} \psi_1(E_{1b}) &= [(\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_3 - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_6]/i \\ &= -\sqrt{3}\phi_2 - \sqrt{3}\phi_3 + \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6 \end{aligned}$$

Benzer olarak ψ_5 ve ψ_6 ile toplanırsa,

$$\psi(E_{2a}) = \psi_5 + \psi_6 = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi(E_{2b}) = (\psi_5 - \psi_6)/i = -\sqrt{3}\phi_2 + \sqrt{3}\phi_3 - \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6$$

MO lerin dalga fonksiyonlarını normalize ederek aşağıdaki sonuçları elde ederiz:

$$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(B) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_{1a}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

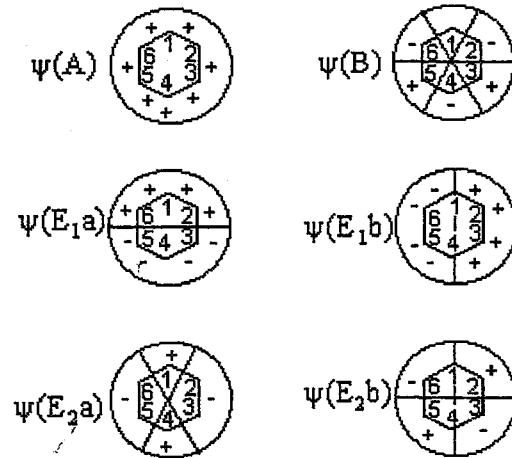
$$\psi(E_{1b}) = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_{2a}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_{2b}) = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

MO lerin normalize edilmesine ilaveten, karşılıklı olarak ortogonal olması gerekir.

ψ lerin işaretinin daireler etrafında nasıl değiştiğinin bazı diyagramlarla örneklenmesi yönünden öğreticidir. Orbital yapısının yanı sıra benzen için aşağıdaki şekilleri (Şekil 1.3) çizeriz:



Şekil 1.3 Benzen için dalga fonksiyonlarının farklı durumları.

E_1 orbitalleri bir tane düzlemsel düğüm noktasına ve E_2 orbitalleri iki tane düzlemsel düğüm noktasına sahip olduğu not edilir.

Hückel yaklaşımı kullanılarak MO lerin enerjileri hesaplanabilir. $\psi(A)$ için aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$E_A = \frac{1}{6}(6\alpha + 12\beta) = \alpha + 2\beta$$

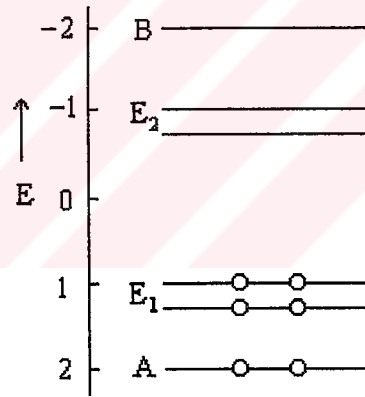
Benzer yollar ile diğer AOK-MO lerin enerjilerini benzen de olduğu gibi bulabiliriz.

$$E_B = \alpha - 2\beta$$

$$E_{E_1a} = E_{E_1b} = \alpha + \beta$$

$$E_{E_2a} = E_{E_2b} = \alpha - \beta$$

Enerjinin sıfırncı değeri α ve birim enerji ise β olup, bu sonuçları enerji seviyeleri (Şekil 1.4) diyağramı ile gösterebiliriz.



Şekil 1.4 α ve β ile ilgili olarak enerji diyağramı.

1.3.1 Delokalizasyon (rezonans) enerjisi

Benzendeki altı π elektronlarının her biri tek atomik π orbitalini aralarında etkileşmeden oluşturursa, her birinin enerjisi α ya bağlı olarak bulunur. Toplam enerji 6α olursa, α nında sıfır varsayılması ile, sıfırncı enerji seviyesi sıfır olur. Dolayısıyla, Hund kuralları ve Pauli dışarlama ilkesine göre, MO lerdeki atomik orbitallerin, altı

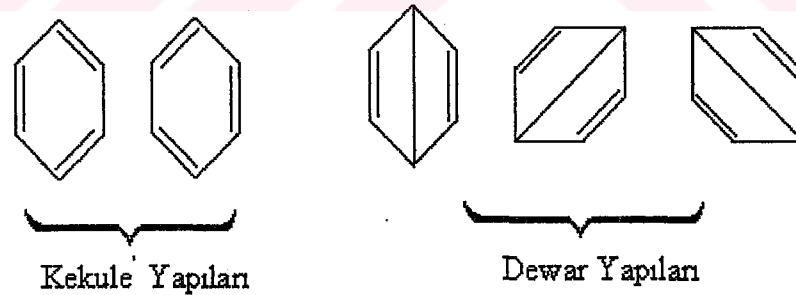
elektronla etkileşmesi MO leri meydana getirir. Moleküler orbitallerin ilk ikisi A orbitalini ve diğerleri E₁ orbitallerini meydana getirecektir. Sistemin toplam enerjisi ise şöyledir:

$$E_T = 2(2\beta) + 4(\beta) = 8\beta$$

β nın negatif olduğu hatırlanırsa π bağının 8β tarafından doldurulmuş molekül olduğu görülür. β değerleri bilgi verici olamaz. Bunun için β birimlerindeki benzenin delokalizasyon enerjisinin hesaplanmasına tekrar dönelim. Deneysel olarak enerjinin sonsuz değeri tahmin edilebilir, böylece β nın değerinin yazabiliriz. Bu sonuçların yapılması fazla pratik değildir (Murrell ve ark. 1965).

Söylenilenlerin tam anlamı, delokalizasyon ve rezonans enerjisi kavramının valans bağ teorisine ait olmasıdır. Sabit kanonik yapılar arasında farklı enerjili olan Kekule yapıları, enerjinin gerçek değerinden biri olarak tanımlanır. Valans bağ teorisine göre mümkün kanonik yapılar arasındaki sayılamayan rezonansı içine almak vasıtasıyla gerçek enerjinin hesaplanabilir olduğu varsayıldı (Kumru ve ark. 1993).

Bunlardan sadece beş tanesi göz önüne alınır. Bunlardan iki tanesi Kekule yapıları ve üç tanesi Dewar yapıları olup (Şekil 1.5) aşağıdaki şekilde gösterilir.



Şekil 1.5 π elektronlarının farklı atomlar arasındaki hareketleri.

MO teorisinin temel kavramları ile MO teorisinin rezonans enerjisi hesaplanması dışında Kekule yapıları ve gerçek enerji değeri arasındaki farklı enerjinin hesaplanmasına rezonans enerjisi diyeceğiz.

Benzendeki altı π elektronlar sisteminin 8β ya eşit olduğunu gösterebiliriz. Siklohegzatriene(Şekil 1.5) kuramsal molekülünün enerjisini Kekule' yapısının enerjisi olan β birimlerinde hesaplarız. Siklohegzatriene nin üç lokalize π bağları vardır. ψ_1 ve ψ_2 olarak bu değerlerin normalize ve ortogonallığı sonucu şöyle yazılır:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2)$$

Açıkça onların enerjileri,

$$\begin{aligned} E_1 &= \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_1 d\tau \\ &= \frac{1}{2} (\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau) \\ &= \frac{1}{2} (2\alpha + 2\beta) = \beta \end{aligned}$$

$$E_2 = -\beta$$

olarak bulunur.

ψ_1 in ait olduğu sabit iki π elektronlu MO olacak ve onların enerjileri β cinsinden bulunur. Lokalize olmuş π elektronlarının her bir çifti için molekülün enerjisini Kekule' yapısı 2β olup, toplam lokalize olan π elektronları için siklohegzatriene(Şekil 1.5) yapısı 6β dır. Fakat gerçek enerjisi 8β olup, bu defa da rezonans veya delokalizasyon enerjisi 2β dır (Eyring ve ark. 1944).

Deneysel olarak benzenin delokalizasyon enerjisi benzer yollar ile tahmin edilebilir. Benzen formasyonunun gerçek entalpisi termokimyasal ölçülerle elde edilir (Wheland 1952).

Bu enerjiler arasındaki fark, delokalizasyon enerjisinin deneysel değeridir. Seçilen $|\pi|$ nin değeri aşağıdaki şekilde olduğu tahmin edilir.

$2|\beta|$ = “deneysel” delokalizasyon enerjisi

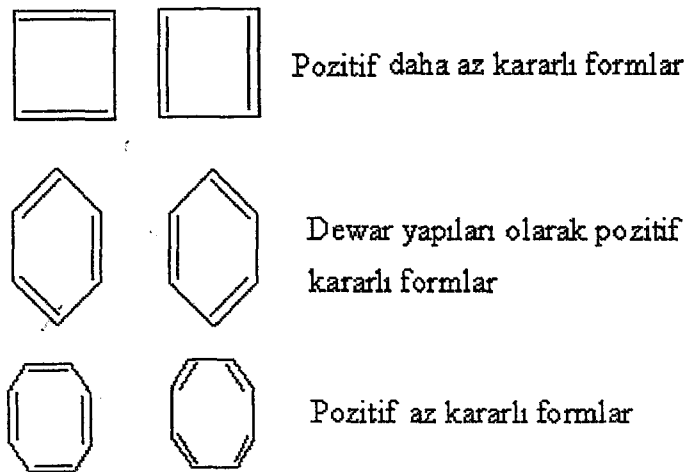
Seçilen bağ enerjilerine bağlı olarak, benzen için π nin değeri 18-20 kcal/ mol olarak bulunur. Aynı yolla yapılan işlemler AOLK metodunun en azından tecrübeye dayalı olarak desteklendiğini göstermektedir.

$(CH)_n$ tipindeki diğer karbosiklik sistemler D_{nh} nokta gruplarına ait olup burada n: 3, 4, 5, 7 ve 8 değerini almaktadır. Bazı gerçek sistemlerde (katyonlar, nötral moleküller veya anyonlarda) D_{nh} simetrisi gereksiz olup, fakat bir başlangıç olması ihtimali ile işlemlerde onlardan genellikle bazıları gereklidir. Uygulanabilir gerekli değişiklikler yapılmak üzere benzer işlemler onların hepsinde geliştirilebilir. Bu sonuçlar Ek-2 ve devamında özetlendi.

1.3.2 $4n + 2$ kuralı

C_4H_4 , C_6H_6 ve C_8H_8 sistemleri için elde ettiğimiz (Bak Ek-2) sonuçlardan, ilk önce Hückel tarafından keşfedilen ve $(CH)_n$ tipindeki düzlemsel karbosiklik sistemlerinin şu anda oldukça iyi bilinen aromatik yapısı üzerine bir sonuç çıkarabiliriz.

Valans bağ teorisine göre, karbon atomu ile numaralandırılmış sistemde, aşağıda gösterilen aynı setlerin ilk üç üyesi için kanonik formlarının oluşması sebebiyle rezonans yapısı tahmin edilemez.



Şekil 1.6 Kararlı ve az kararlı kanonik formlar.

Valans bağ metodu yardımıyla benzenin rezonans enerjisinin hesaplanması, gösterilen Kekulé yapıları arasındaki rezonans nedeniyle onun büyük bir kısmını ifade ettiğinden, onun belirlenmiş rezonans enerjisine sahip olduğunu varsayabiliriz.

AOLK-MO teorisinde geliştirilen örnek, doğrudan olarak ele alınan faktörlerin doğal açıklamalarıdır. C_4H_4 , C_6H_6 ve C_8H_8 için enerji seviye diyagramlarında, dejenere olmayan A seviyesi ve bir kuvvetli antibonding, dejenere olmayan B seviyesi onların arasındaki E seviyelerinin seti ile sahip olunan seviyelerin aynı düzeninde bir kuvvetli bonding simetrik dağılımı görülebilir. Onları gösteren örnekler, C_nH_n sisteminin elemanlarına ait olarak geliştirilir. Şimdi $(\psi_A)^2 (\psi_{E_1})^2 \dots (\psi_{E_x})^2$ genel şeklindeki kapalı konfigürasyonlarla yani eşleştirilmiş elektronlar ile en azından dejenere olmayan A seviyesine ve sonra dejenere seviyelerin ötesinde ilk olarak x çiftlerinin tamamıyla doldurulması gerekir. Bunun için $4x + 2$ tane elektronlar olmalıdır. n tane sistem için π elektronlarının her ikisi ve C_nH_n nin dairesel şekli $4x + 2$ ($x = 1, 2, 3, \dots$) olarak ifade edilebilir ve kapalı konfigürasyonu yazabiliriz. n numaralarının toplamı 6, 10, 14, ... olmasını gerektiriyor. Diğer sabitler için 4, 8, 12, ... olup, $(\psi_A)^2 (\psi_{E_1})^4 \dots (\psi_{E_x})^2$ şeklinde düzene konulan elektron konfigürasyonu elde edilmektedir.

Düzlemsel olan (yani C_4H_4 ve C_8H_8) $4n$ elektronlu sistemler, D_{nh} simetrisi ile alternatif olarak tek ve çift bağların seti ile sabit olarak iki tane radikal olabilir. Bunlar açık olarak dikdörtgen şeklindeki (Ek-2) molekül C_4H_4 ün iki kısa (çift) ve iki uzun (tek) bağları vardır. Buna rağmen C_8H_8 dört tek ve dört uzun bağları ihtiva ettiği bilinir. Açık düzeni sebebiyle ve düzlemsel C_8H_8 fomülündeki H-H itmesi 17 kcal/ mol den daha az olur. $C_{16}H_{16}$ aromatik sistemden ziyade $C_{18}H_{18}$ iken daha çok bir poliolefin olacak ve kesin ilişkiler aromatik karakterin makrosiklik C_nH_n (annulenes) sistemleri fiziksel olarak gösterilir (Dewar ve ark. 1969).

BÖLÜM 2

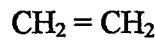
2.1 Giriş

Bu bölümde; Moleküler Orbital Teori çerçevesinde Hückel metodu, etilen, naftalin ve p-Toluidin moleküllerine belli bir düzeyde uygulanmıştır. Hückel metodunun temel alınıp Hartree-Fock metoduna uyarlanmasıyla p-Toluidin molekülü için çözümler elde edilmiştir. Bu uygulamalar yapılırken, karşılaşılan cebirsel zorluklar, bilgisayar kullanımı ile daha basit ve kolay olmaktadır. p-Toluidin molekülü ile ilgili hesaplamalarda, paket programlardan yararlanılmıştır. Elde edilen veriler, naftalin ve benzen sonuçlarıyla büyük benzerlikler göstermektedir.

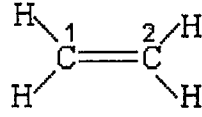
Burada bulunan sonuçlar Grup Teorisinin temel kavramları ele alınarak değerlendirildi. Moleküllerin simetri nokta grupları göz önüne alınarak, onların karakter tablolarından yararlanıldı.

2.2 Etilen

Etilen molekülü,



şeklindedir. Etilen molekülünde bulunan C atomlarına 1 ve 2 numaralarının verilmesi hesaplamaları kolaylaştıracaktır. Bu molekül düzlemsel bir moleküldür. Aralarındaki açı 120° dir. Moleküldeki ortak hibritleşmiş atom orbitalleri C dan çıkan ve birbiriyle 120° açığa sahip yönelmelerden meydana gelmektedir. Her bir C atomunun etrafında dört bağ bulunmaktadır. Bunlardan üçü hibritleşmiş orbitaller ile biri de saf atom orbitallerinden oluşmaktadır.



Burada iki tane π elektronu vardır. $n = 2$ iken, AOKL ları şu şekildedir.

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

Moleküldeki π elektronlarının hareketi nedeniyle,

$$\sum_{j=1}^2 (H_{ij} - ES_{ij})c_{jq} = 0$$

ile verilen Hückel denklemini lineer olarak açalım. Bu durumda seküler denklemin determinant değeri ve çözümleri şöyledir;

$$(H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 = 0$$

$$H_{12}c_1 + (H_{22} - E)c_2 = 0$$

Bu lineer denklemlerin determinant gösterimi ise,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

şeklindeir. Seküler denklem sadeleşmesi için β ya bölünürse, yani $\chi = (\alpha - E)/\beta$ ise,

$$\begin{vmatrix} \chi & -1 \\ -1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

determinantın iki tane kökü bulunur.

$$\chi^2 - 1 = 0 ; \chi_1 = 1, \chi_2 = -1$$

c_1 ve c_2 katsayılarının normalizasyon şartını sağlamaktadırlar:

$\chi_1 = 1$ için $c_2 = c_1$ alınır, $\chi_2 = -1$ için $c_1 = -c_2$ alınır. Normalizasyon uygulanırsa,

$c_1^2 + c_2^2 = 1$, $|c_1| = |c_2|$ katsayısı $\frac{1}{\sqrt{2}}$ bulunur. $\chi = (\alpha - E)/\beta$ denkleminde bulunan

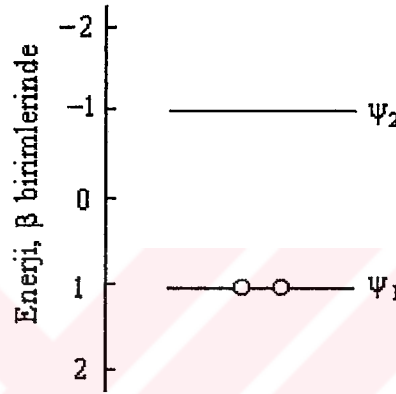
kökler yerine yazılırsa;

$$\chi = 1 \text{ için, } E_1 = \alpha + \beta \quad \rightarrow \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

$$\chi = -1 \text{ için, } E_1 = \alpha - \beta \quad \rightarrow \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$

enerji seviyeleri ve bu enerji seviyelerine karşılık gelen dalga fonksiyonları elde edilir.

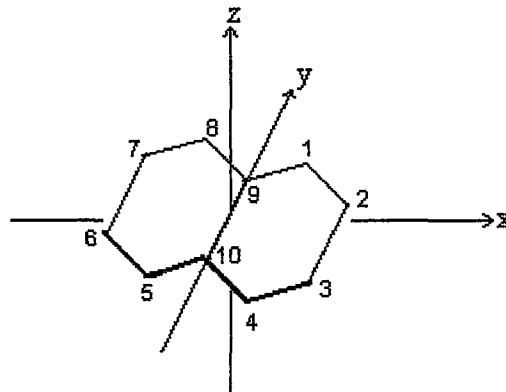
Böylece etilen molekülü için enerji seviye diyagramları şu şekilde çizilir:



2.3 Naftalin

Moleküler Orbital Teorisi çerçevesinde Hückel yaklaşımını, π orbitallerine sahip naftalin molekülüne uygulayalım. Naftalin molekülü (Şekil 2.1) için Hückel denklemi şu şekilde verilir.

$$\sum_{j=1}^{10} (H_{ij} - ES_{ij})c_{jq} = 0 \quad ,(q=1,2,\dots,10 ; i=1,2,\dots,10)$$



Şekil 2.1 Naftalin molekülü için kartezyen koordinatlar ve atomların numaraları.

Hückel denklemini aşağıdaki şekilde lineer olarak açabiliriz:

$i=1$:

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + (H_{13} - ES_{13})c_3 + (H_{14} - ES_{14})c_4 \\ + (H_{15} - ES_{15})c_5 + (H_{16} - ES_{16})c_6 + (H_{17} - ES_{17})c_7 + (H_{18} - ES_{18})c_8 \\ + (H_{19} - ES_{19})c_9 + (H_{1,10} - ES_{1,10})c_{10} = 0$$

$i=2$:

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + (H_{23} - ES_{23})c_3 + (H_{24} - ES_{24})c_4 \\ + (H_{25} - ES_{25})c_5 + (H_{26} - ES_{26})c_6 + (H_{27} - ES_{27})c_7 + (H_{28} - ES_{28})c_8 \\ + (H_{29} - ES_{29})c_9 + (H_{2,10} - ES_{2,10})c_{10} = 0$$

$i=3$:

$$(H_{31} - ES_{31})c_1 + (H_{32} - ES_{32})c_2 + (H_{33} - ES_{33})c_3 + (H_{34} - ES_{34})c_4 \\ + (H_{35} - ES_{35})c_5 + (H_{36} - ES_{36})c_6 + (H_{37} - ES_{37})c_7 + (H_{38} - ES_{38})c_8 \\ + (H_{39} - ES_{39})c_9 + (H_{3,10} - ES_{3,10})c_{10} = 0$$

$i=4$:

$$(H_{41} - ES_{41})c_1 + (H_{42} - ES_{42})c_2 + (H_{43} - ES_{43})c_3 + (H_{44} - ES_{44})c_4 \\ + (H_{45} - ES_{45})c_5 + (H_{46} - ES_{46})c_6 + (H_{47} - ES_{47})c_7 + (H_{48} - ES_{48})c_8 \\ + (H_{49} - ES_{49})c_9 + (H_{4,10} - ES_{4,10})c_{10} = 0$$

i=5 :

$$(H_{51} - ES_{51})c_1 + (H_{52} - ES_{52})c_2 + (H_{53} - ES_{53})c_3 + (H_{54} - ES_{54})c_4 \\ + (H_{55} - ES_{55})c_5 + (H_{56} - ES_{56})c_6 + (H_{57} - ES_{57})c_7 + (H_{58} - ES_{58})c_8 \\ + (H_{59} - ES_{59})c_9 + (H_{5,10} - ES_{5,10})c_{10} = 0$$

i=6 :

$$(H_{61} - ES_{61})c_1 + (H_{62} - ES_{62})c_2 + (H_{63} - ES_{63})c_3 + (H_{64} - ES_{64})c_4 \\ + (H_{65} - ES_{65})c_5 + (H_{66} - ES_{66})c_6 + (H_{67} - ES_{67})c_7 + (H_{68} - ES_{68})c_8 \\ + (H_{69} - ES_{69})c_9 + (H_{6,10} - ES_{6,10})c_{10} = 0$$

i=7 :

$$(H_{71} - ES_{71})c_1 + (H_{72} - ES_{72})c_2 + (H_{73} - ES_{73})c_3 + (H_{74} - ES_{74})c_4 \\ + (H_{75} - ES_{75})c_5 + (H_{76} - ES_{76})c_6 + (H_{77} - ES_{77})c_7 + (H_{78} - ES_{78})c_8 \\ + (H_{79} - ES_{79})c_9 + (H_{7,10} - ES_{7,10})c_{10} = 0$$

i=8 :

$$(H_{81} - ES_{81})c_1 + (H_{82} - ES_{82})c_2 + (H_{83} - ES_{83})c_3 + (H_{84} - ES_{84})c_4 \\ + (H_{85} - ES_{85})c_5 + (H_{86} - ES_{86})c_6 + (H_{87} - ES_{87})c_7 + (H_{88} - ES_{88})c_8 \\ + (H_{89} - ES_{89})c_9 + (H_{8,10} - ES_{8,10})c_{10} = 0$$

i=9 :

$$(H_{91} - ES_{91})c_1 + (H_{92} - ES_{92})c_2 + (H_{93} - ES_{93})c_3 + (H_{94} - ES_{94})c_4 \\ + (H_{95} - ES_{95})c_5 + (H_{96} - ES_{96})c_6 + (H_{97} - ES_{97})c_7 + (H_{98} - ES_{98})c_8 \\ + (H_{99} - ES_{99})c_9 + (H_{9,10} - ES_{9,10})c_{10} = 0$$

i=10 :

$$(H_{10,1} - ES_{10,1})c_1 + (H_{10,2} - ES_{10,2})c_2 + (H_{10,3} - ES_{10,3})c_3 + (H_{10,4} - ES_{10,4})c_4 \\ + (H_{10,5} - ES_{10,5})c_5 + (H_{10,6} - ES_{10,6})c_6 + (H_{10,7} - ES_{10,7})c_7 + (H_{1,08} - ES_{10,8})c_8 \\ + (H_{10,9} - ES_{10,9})c_9 + (H_{10,10} - ES_{10,10})c_{10} = 0$$

Yukarda bulunan denklemlerde H_{ij} lerin değerleri yerlerine yazılmak suretiyle sadeleştirmeye gidilir.

Naftalin molekülü için Şekil 2.1 de numaralanmış olan 10 tane π orbitalleri, 10 düzgün bağımsız π MO leri içinde toplanmış, 10 x 10 seküler determinanı şu Şekilde ifade edilir:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{1,10} - ES_{1,10} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & H_{33} - E & \\ H_{10,1} - ES_{10,1} & & \dots & H_{10,10} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \dots H_{99} = H_{10,10} = \alpha$$

$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

Hückel yaklaşımında, $H_{ij} = H_{ji} = 0$ (komşu olmayan atomlarda) kabul edilirse, H_{12} , H_{23} , H_{34} , H_{56} , H_{67} , H_{78} , H_{89} , $H_{9,10}$, H_{19} , $H_{4,10}$ ve $H_{5,10}$ (komşu atomlarda) hepsi β ya eşit olmalı ki birim enerji 1 e eşit olsun. $S_{ij} = 1$ ($i=j$ için), $S_{ij} = 0$ ($i \neq j$ için) alınır ve sadeleştirmeler yapılırsa seküler denklemler aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + 0c_3 + 0c_4 + 0c_5 + 0c_6 + 0c_7 + 0c_8 + \beta c_9 + 0c_{10} &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 + 0c_4 + 0c_5 + 0c_6 + 0c_7 + 0c_8 + 0c_9 + 0c_{10} &= 0 \\ 0c_1 + \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 + 0c_5 + 0c_6 + 0c_7 + 0c_8 + 0c_9 + 0c_{10} &= 0 \\ 0c_1 + 0c_2 + \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 + 0c_5 + 0c_6 + 0c_7 + 0c_8 + 0c_9 + \beta c_{10} &= 0 \\ 0c_1 + 0c_2 + 0c_3 + 0c_4 + (\alpha - E)c_5 + \beta c_6 + 0c_7 + 0c_8 + 0c_9 + \beta c_{10} &= 0 \\ 0c_1 + 0c_2 + 0c_3 + 0c_4 + \beta c_5 + (\alpha - E)c_6 + \beta c_7 + 0c_8 + 0c_9 + 0c_{10} &= 0 \\ 0c_1 + 0c_2 + 0c_3 + 0c_4 + 0c_5 + \beta c_6 + (\alpha - E)c_7 + \beta c_8 + 0c_9 + 0c_{10} &= 0 \\ 0c_1 + 0c_2 + 0c_3 + 0c_4 + 0c_5 + 0c_6 + \beta c_7 + (\alpha - E)c_8 + \beta c_9 + 0c_{10} &= 0 \\ \beta c_1 + 0c_2 + 0c_3 + 0c_4 + 0c_5 + 0c_6 + 0c_7 + \beta c_8 + (\alpha - E)c_9 + \beta c_{10} &= 0 \\ 0c_1 + 0c_2 + 0c_3 + \beta c_4 + \beta c_5 + 0c_6 + 0c_7 + 0c_8 + \beta c_9 + (\alpha - E)c_{10} &= 0 \end{aligned}$$

Elde edilen seküler denklemde, α ve β notasyonlarının uygulanmasıyla Hückel yaklaşımı gösterilmiş olur. Enerjinin sıfırcı değeri $\alpha=0$, enerjinin birim değeri ise β dir. Yapılan sadeleştirmelerden sonra seküler denklem şu şekilde yazılır:

$$\begin{vmatrix} -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

Onuncu mertebeli polinomial denklemlerin determinant değeri sıfıra eşitlenerek onuncu mertebeden denklem çözülmüş olur. Bilgisayar kullanılmaksızın yapılan çalışmalar güç olmasa da yine de yorucu bir çalışma olmaktadır. Simetri özelliklerinin doğru bir şekilde kullanılmasıyla, molekülün sahip olduğu seküler denklem yazılabilmektedir

Naftalin molekülü D_{2h} nokta grubuna aittir. Bu grubun Γ_{π} temsili için 10 $p\pi$ orbitallerinin seti temel olarak kullanılabilir. Bu indirgenemez temsil aşağıdaki indirgenemez temsillere ayrılır.

$$\Gamma_{\pi} = 2A_u + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{3g}$$

10 $p\pi$ orbitalleri ψ_1 den ψ_{10} a kadar SLKA lerin içinde kombine edildiğinde, onların başlıca simetri tipleri,

$$\begin{array}{cccc} \psi_1, \psi_2, & \psi_3, \psi_4, \psi_5, & \psi_6, \psi_7, & \psi_8, \psi_9, \psi_{10} \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\ A_u & B_{1u} & B_{2g} & B_{3g} \end{array}$$

olarak bulunur. 10 SLKA ler seküler determinantın teşkilinde kullanılır (Robert ve ark. 1967). Bu da Şekil 2.2 de gösterilen formu almaktadır. Simetri kavramlarının zorluğu nedeniyle burada ki boşlukların hepsi ve diyagonallerin dışındaki alanlar sıfır olarak kabul edilmektedir.

Determinantın özelliklerinden yararlanmak suretiyle tüm determinantın değeri sıfıra eşitlenirse, her bir blok ayrı ayrı sıfıra eşitlenmek zorunda olur. Bu 10 x 10 seküler determinantı, iki tane 2 x 2 ve iki tane 3 x 3 denklemlerine indirgenmektedir. Mesela, A_u simetrisinin iki MO nin enerjileri, şu basit seküler denklem ile verilir:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

Naftalinin π MO leri için, simetri faktörlerinin seküler denklemlerine döneceğiz. Sonra AOK-MO katsayılarını ve diğer faydalı sonuçları elde edeceğiz. Naftalin molekülü D_{2h} nokta grubuna aittir. Koordinat eksenlerinin bir seti ve atomların düzenli numaraları Şekil 2.1 de gösterildi $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_{10}$ p π atom orbitallerinin üç alt grubu, simetrilerin her birinin elemanları bunlardan farklı olarak diğer setlerin her birine eşittir. Bu setler ve onların temel formu için indirgenemez temsiller atom orbitallerine bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılır.

$$\text{Set 1 : } \phi_1 \phi_4 \phi_5 \phi_8. \quad A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$$

$$\text{Set 2 : } \phi_2 \phi_3 \phi_6 \phi_7. \quad A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$$

$$\text{Set 3 : } \phi_9 \phi_{10} . \quad B_{1u}, B_{3g}$$

Böylece, MO lerden iki A_u , MO lerden iki B_{2g} , MO lerden üç B_{1u} ve MO lerden üç B_{3g} vardır. Bu temsillere karşılık gelen SLKA lerin uygulanması ile 10 x 10 determinant denklemlerinin problem çözümü, iki dikdörtgen ve iki kübik denklem çözümü ile yapılır ve basite indirgenir (Zimmerman 1975).

İzdüşüm operatörleri SLKA ların elde edilmesinde kullanılır. Prosedürün en açık şekliyle bir boyutlu temsilleri içine almaktadır.

ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}
A_{11}	A_{21}	B_{13}	B_{23}	B_{33}	B_{43}	B_{53}	B_{63}	B_{73}	B_{83}
$H_{11}^- E$	H_{12}	$H_{33}^- E$	H_{34}	H_{35}	H_{43}	$H_{44}^- E$	H_{45}	H_{53}	H_{54}
H_{21}	$H_{22}^- E$	H_{53}	H_{54}	$H_{55}^- E$	$H_{66}^- E$	H_{67}	H_{76}	$H_{77}^- E$	$H_{88}^- E$
									H_{89}
									$H_{9,10}$
									H_{98}
									$H_{99}^- E$
									$H_{10,8}$
									$H_{10,9}$
									$H_{10,10}^- E$

Şekil 2.2 Nafalinin π orbitaleri için sektüler denklemin faktörize edilmiş simetrik formu.

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{B_{2g}}\phi_2 &\approx (1)\hat{E}\phi_2 + (-1)\hat{C}^z_2\phi_2 + (1)\hat{C}^y_2\phi_2 + (-1)\hat{C}^x_2\phi_2 \\
&\quad + (1)\hat{i}\phi_2 + (-1)\hat{\sigma}^{xy}\phi_2 + (1)\hat{\sigma}^{xz}\phi_2 + (-1)\hat{\sigma}^{yz}\phi_2 \\
&= \phi_2 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_3 - \phi_6 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_7 \\
&\approx \phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7 \\
&\approx \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)
\end{aligned}$$

SLKA larının tamamlanmış seti aşağıdaki gibidir.

$$A_u : \psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$B_{1u} : \psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 + \phi_{10})$$

$$B_{2g} : \psi_6 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

$$B_{3g} : \psi_8 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8)$$

$$\psi_9 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$

$$\psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 - \phi_{10})$$

Seküler denklemin müteakip setleri aşağıdadır.

$$A_u : \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{1u} : \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha + \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{2g} : \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{3g} : \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha - \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

Bu determinantlar polinomial denklemlere uzanır (β birimlerinde ölçülmüş enerjiler ve enerjinin sıfırcı değeri α olarak referans verilsin).

$$A_u : E^2 + E - 1 = 0 ; E = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = -1.618, +0.618$$

$$B_{1u} : (E - 1)(E^2 - E - 3) = 0 ; E = 1$$

$$E = \frac{1 \pm \sqrt{13}}{2} = 2.303, -1.303$$

$$B_{2g} : E^2 - E - 1 = 0, E = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, -0.618$$

$$B_{3g} : (E + 1)(E^2 + E - 3) = 0 ; E = -1$$

$$E = \frac{-1 \pm \sqrt{13}}{2} = -2.303, 1.303$$

Bu sonuçlar, Şekil 2.3 de gösterilen enerji diyagramlarına uzanır. β birimlerinde delokalizasyon enerjisi şöyle yazılır.

$$2(2.303 + 1.618 + 1.303 + 1.000 + 0.618) - 10 = 3.684$$

ψ_1 den ψ_{10} a kadar olan SLKA lar MO lerin içinde toplanabilir. MO lerdeki A_u için seküler denklemden çıkarılan benzer denklemler şöyledir.

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - \beta - E) = 0$$

Enerjinin sıfırcı değeri α ve birim değeri β ise, c_1 / c_2 oranı için şu ifade elde edilir.

$$c_1 / c_2 = 1 + E$$

$\psi_{A_u(1)}$ enerjisinin A_u orbitali için 0.618 değeri ile $c_1 / c_2 = 1.618$ olur.

Normalizasyon gereği $c_1^2 + c_2^2 = 1$ dir. c_1 ve c_2 nin çözümü için $c_1 = 0.850$ ve $c_2 = 0.526$ elde edilir, bunlardan sonra MO in A_u bağı için şöyle yazılır.

$$\begin{aligned}\psi_{A_u(1)} &= 0.850 \psi_1 + 0.526 \psi_2 \\ &= 0.425 (\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263 (\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)\end{aligned}$$

Naftalinin bütün MO leri için benzer yol takip edilerek Tablo 2.1 de gösterilen sonuçlar elde edilir.

Naftalindeki C-C bağlarının dört farklı şekli vardır. Bunlar C_1-C_2 , C_2-C_3 , C_4-C_5 ve C_9-C_{10} olarak verilir. Tablo 2.1 deki MO ifadelerinin kullanılması ile her bir çeşidinin π bağ seviyesi hesaplanabilir. Öncelikle tetrametilenesiklobütan (bu molekül D_{4h} nokta grubuna ait olup Hückel yaklaşımının en iyi uygulandığı örneklerden biri olarak bilinir.) işleminde, MO lerin katkıda bulunmasıyla tanımlanır, her bir katılımin başında, MO lerdeki ϕ_m ve ϕ_n katsayılarının (iki elektron için) üç defa çarpılmasıyla verilir.

Naftalindeki p_{12} olasılığı için bağ mertebeleri şu şekildedir;

$$\Psi_{B_{1u}^{(1)}} : 2 \times (0.301 \times 0.231) = 0.139$$

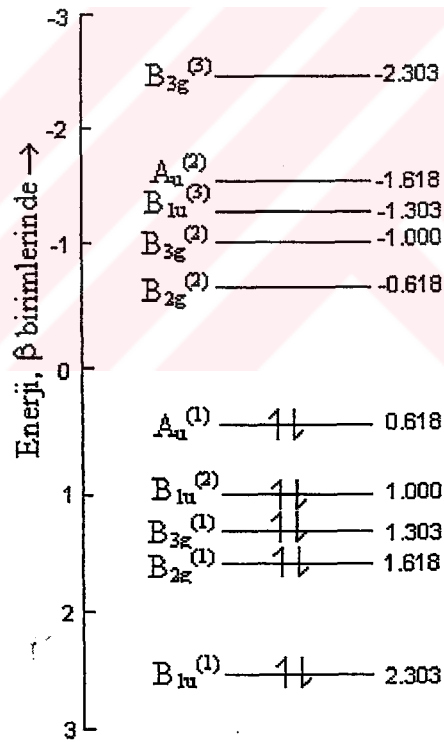
$$\Psi_{B_{2g}^{(1)}} : 2 \times (0.263 \times 0.425) = 0.225$$

$$\Psi_{B_{3g}^{(1)}} : 2 \times (0.400 \times 0.174) = 0.139$$

$$\Psi_{B_{1u}^{(2)}} : 2 \times (0.000 \times 0.408) = 0.000$$

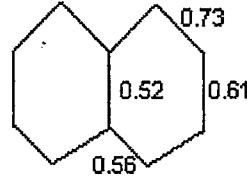
$$\Psi_{A_u^{(1)}} : 2 \times (0.425 \times 0.263) = 0.225$$

$$0.728$$



Şekil 2.3 Naftalinin π orbitallerinin enerji seviye diyagramı.

Benzer şekilde diğer bağların mertebeleri de, aşağıdaki diyagramlarla ifade edilir.



Şekil 2.4 Bağ mertebeleri.

Tablo 2.1 Naftalinin moleküler orbitalleri.

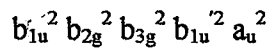
MO	Enerji, (β birimlerinde)		LCAO ifadeleri
	$(\alpha = 0)$		
$\psi_{B(1)_{1u}}$	2.303	$0.301(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0.231(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$ $+ 0.461(\phi_9 + \phi_{10})$	
$\psi_{B(1)_{2g}}$	1.618	$0.263(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) + 0.425(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$	
$\psi_{B(1)_{3g}}$	1.303	$0.400(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0.174(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$ $+ 0.347(\phi_9 - \phi_{10})$	
$\psi_{B(2)_{1u}}$	1.000	$0.408(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 + \phi_{10})$	
$\psi_{A(1)_{1u}}$	0.618	$0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$	
$\psi_{B(2)_{2g}}$	-0.618	$0.425(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) - 0.263(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$	
$\psi_{B(2)_{3g}}$	-1.000	$0.408(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 - \phi_{10})$	
$\psi_{B(3)_{1u}}$	-1.303	$0.400(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) - 0.174(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$ $- 0.347(\phi_9 + \phi_{10})$	
$\psi_{A(2)_{1u}}$	-1.618	$0.263(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) - 0.425(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$	
$\psi_{B(3)_{3g}}$	-2.303	$0.301(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) - 0.231(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$ $- 0.461(\phi_9 - \phi_{10})$	

Şekil 2.3 de enerji seviye diyagramında, naftalin için en düşük enerji seviyesinin $A_u^{(1)}$ orbitalinden $B_{2g}^{(2)}$ orbitaline bir elektron uyarılmasını içeren en düşük

enerji geçişi olduğu tahmin edilebilir. Bu enerji, iki orbital arasındaki enerji farkına eşittir, yani $0.618 - (-0.618) = 1.236\beta$ $A_u^{(1)}$ den $B_{3g}^{(2)}$ ye ve $B_{1u}^{(2)}$ dan $B_{2g}^{(2)}$ ye geçişleri içine alan iki geçiş 1.618β gibi özdeş enerjiye sahip olup, yine de bu çok farklı bir durum değildir. Bu bölümde naftalinin üç düşük elektronik geçişini, kısaca seçim kurallarını, polarizasyonu ve bu geçişlerin iki tanesi üzerinde, konfigürasyon etkileşmelerinin nasıl bir etkisi olduğunu araştıracağız.

Moleküllerin elektronik spektrumlarını anlamak için elektronların konfigürasyonlarının temelinde düşünülen yani bir elektron topluluğunu tanımamız gerekir. Böylece elektronik geçişlerin tanımı için bunlar doğrudan tam anlamıyla memnuniyet verici değildir. Bir elektronlu orbitaller ve elektron konfigürasyonları seviye olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle naftalindeki elektronik geçişlerin analizlerine veya her hangi diğer moleküle simetri tartışmalarını uyguladığımızda, seviyelerdeki simetriler göz önüne alınmalıdır. Ancak bireysel elektronları kullanırsak orbitallerin simetrileri doğrudan göz önüne alınmaz. Meydana gelen orbitallerin, simetrik seviyelerinin simetrilerini determine edebiliriz. Tartışılan bu elemanlara özel simetri notasyonları uygulanır. Temel seviyeye benzer olarak, spin kuantum sayısı sıfır olan uyarılmış seviye ile elektron spinin davranışını atlayacağız. Belirtilen seviyelerde, elektron yoğunluğunun orbital dağılımını referans olarak alacağız.

Sonuç olarak uygun notasyonların başlatılmasında mümkün olduğunca belirlenen düşük seviyeler, bir elektronun orbitalinin simetrisi olup, dalga fonksiyonu ile ilgili değildir. Ne zamanki iki elektron aynı orbitali doldurursa, onu b_{1u} olarak yazarız. Bu yolla, naftalin molekülünün taban seviyedeki elektron konfigürasyonu şöyle yazılır:



Elektronların oluşturduğu orbital enerjilerinin soldan sağa doğru yükselme mertebeleri listelendi. Farklı b_{1u} orbitalleri, daha fazla üst üste yazılan sıkıcı numaralarının yerine kullanılmasıyla kolayca anlaşılabilir, burada iki elektronun üst üste kullanılması şimdilik sıkıcı olabilir.

Elektronlarla doldurulmuş orbitallerin konfigürasyonların meydana getirdiği simetrilerini irdelemek önemlidir. Bu durumlar genel olarak simetriktrir. Ayrıca, naftalin molekülünün taban seviyesi A_{1g} simetrisine sahiptir (Robert ve ark. 1961).

Ele alınan durumların birinde, uyarılmış olan konfigürasyonlardaki orbitaller bir veya daha fazla elektronlar tarafından doldurulur. Tekli uyarılmış konfigürasyonlardan sadece bir elektron geçerek, yüksek enerjili bir orbitalin temel konfigürasyonunu doldurur. En çok gözlenen elektronik geçişler, tekli uyarılmış konfigürasyonlardaki temel seviyeden birinde meydana gelir. İlave olarak, uygun görünür (visible, near ultraviyole) spektral alanlardaki benzer geçişler, düşük enerjili uyarılmış seviyelerdeki mümkün olan seviyelerdir. Orbital enerjilerinin göz önüne alınmasıyla tahmin edilen, genel olarak taban dan uyarılmış konfigürasyona giderken dönüştürülür.

Naftalin için, uyarılmış konfigürasyonların üç-düşük enerjisi ve onların enerjileri aşağıdaki gibi sıfır olan temel seviye enerjisine dönüşür:

$$B_{2u} : b_{1u}^2 b_{1g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}^2 a_u b_{2g} \quad E = 0.618 - (-0.618) = 1.236$$

$$B_{3u} : b_{1u}^2 b_{1g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}^2 a_u b_{3g} \quad E = 0.618 - (-1.000) = 1.618$$

$$B_{3u} : b_{1u}^2 b_{1g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}^2 a_u^2 b_{2g} \quad E = 1.000 - (-0.618) = 1.618$$

Bu konfigürasyonlardan her birinin bir simetri seviyesine artması sol tarafta belirtilmiştir. Simetri seviyesi aşağıdaki yöntemle belirlenir. Birincisi, tüm konfigürasyonun kısımlarındaki toplam simetrik durumların her biri için tamamıyla doldurulmuş orbitallerin elektronlarının hepsini ihmal ederiz. İkincisi, yazılmış olan dalga fonksiyonu çarpımından geriye kalan elektronlar için faktörleri ele alırız. Bu çarpılan dalga fonksiyonları $a_u b_{2g}$, $a_u b_{3g}$ ve $b_{1u} b_{2g}$ gibi üç durumdadır.

Temel seviyeden uyarılmış seviyeye olan geçişler izinli veya izinli olmayan durumlar olarak tanımlanır. Burada bulunan kriterlere uyguladığımız geçişler izinli olup ve onların polarizasyonları doğrulanır.

İzinli elektrik dipollerinin geçişleri için kriterler, indirgenemez temsilleri, temel ve uyarılmış seviye için doğrudan çarpım temsillerini veya kartezyen koordinatları ihtiva eder. Toplam simetrik temsillerde, uyarılmış seviyeye ait olan

doğrudan çarpım temsilleri B_{2u} , B_{3u} ve B_{3u} gibi temsiller her birinde aynı olacak ve bunlar D_{2h} in tablosunda görüldüğü üzere y koordinatları B_{2u} temsiline ve x koordinatları B_{3u} temsiline aittir.

Böylece $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ ve $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ geçişlerinin her ikisi izinli elektrik dipolleridir. Geçişler pertürbe olmamış seviyeler arasında düşünülmektedir. Geçişlere atom üzerine uygulanan elektromanyetik ışınım sebep olmaktadır. Polarize olmuş düzlemdaki bütün geçişler (Şekil 2.3) ilk önce y eksenini boyunca elektrik vektörünün hareketi veya molekülün kısa eksenini ile x eksenine sahip olan diğer ikisi veya “uzun - eksenler” polarizasyonundaki ışınımın absorbe edilmesiyle meydana gelir.

Deneysel olarak, yakın ultraviyolede üç tane geçiş gözlenir ve iki tanesi polarize olmuş “uzun-eksen” iken bir tanesi polarize olmuş “kısa-eksen” olup polarizasyon ölçümleri gösterilir. Bu sonuçlar Tablo 2.2 de verilir.

Tablo 2.2 Naftalindeki Elektronik Geçişler

Enerji (cm^{-1})	Polarizasyon	Gösterim
31.800	Uzun eksen	$A_{1g} \rightarrow B_{3u}$
34.700	Kısa eksen	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$
45.200	Uzun eksen	$A_{1g} \rightarrow B_{3u}$

Tablo 2.2 nin sonuçlarına rağmen iyi bir genel görüş olarak teoride dikkate değer bir tane ihtilaf vardır. Orbital enerjilerinden tahmin ettiğimiz gibi iki $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ geçişleri aynı enerjiye sahip olup, bu enerji $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ geçişi için daha yüksek olmaktadır. Böylece deneysel veriler, $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ geçişinin enerjisi, iki $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ geçişlerinin enerjileri arasında uzanır. Bunun sebebi ise etkileşme konfigürasyonudur.

Konfigürasyon etkileşmesi,

$$\int \psi_1 \mathcal{H} \psi_2 dt$$

formundaki integral kuralının en basit şekli olur. Eğer ψ_1 ve ψ_2 aynı temsile sahip olursa bu integral sadece sıfırdan farklı değere sahip olur. Eğer tersine uygularsak ψ_1 ve ψ_2 gibi farklı temsillere sahip olan bu integral sıfıra eşit olmalıdır. Şimdi, iki dalga fonksiyonu aynı simetriyi verirse sıfır olan integrallerin sahip olduğu özel durumları ile ilgilenelim. Bu durumların anlamı, diğerleriyle net etkileşmeye sahip olacak olan B_{3u} simetrisinin iki uyarılmış konfigürasyonun bulunmasıdır. İkinci mertebeli seküler denkleme aşağıdaki şekilde tanımlanır(Parr 1963).

$$\begin{vmatrix} E^0 - E & H_{12} \\ H_{12} & E^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

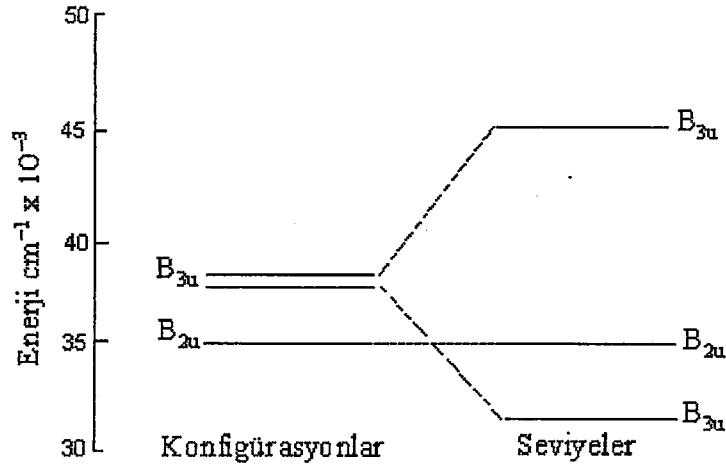
Bundan dolayı az bir fark ile H_{12} etkileşme enerjisinin tahmin edilen değeri için basit bir yöntem yoktur.

$$H_{12} = \int \psi_{B_{3u}} \mathcal{H} \psi'_{B_{3u}} d\tau$$

Açıkça, her iki seviye için aynı E enerjisinin yerine iki farklı enerji değeri olan $E^0 \pm H_{12}$ ye uzanır. Bütün durumlarda aynı simetrisinin iki orbitalinin enerjileri için 2×2 determinant denkleminin oluşması benzer kurallarla yapılır. Bunlar elektronlar arası itme sebebiyle oluşur ve hesaplamaların eksiksiz olması zordur.

Enerjideki uyarılmış konfigürasyon karışıklığı konfigürasyon etkileşmesi olarak adlandırılır. Mevcut durumlarda enerji seviye diyagramı için Şekil 2.5 deki gibi çizilir.

Gerçekten, konfigürasyon etkileşmesi örneği olarak, etkileşmeden önceki aynı enerjili etkileşme konfigürasyonunun algılanması özellikle incelendi. Genel form olarak, aynı simetrikli iki konfigürasyonu içine alan konfigürasyon etkileşmesinin olması önemlidir. Elektronik seviyelerin yerine titreşim seviyeleri arasında etkileşmenin meydana gelmesiyle oluşan rezonansa, Fermi rezonansı denir.



Şekil 2.5 Naftalinin uyarılmış B_{3u} konfigürasyonları farklı iki genişlikteki B_{3u} seviyelerine uzanan enerji seviye diyağramları gösterimi. Temel seviyedeki enerjiler sıfır olarak ölçüldü. Genellikle etkileşimin sonuçları olarak iki durum arasındaki enerji farkı, iki konfigürasyon arasındakinden daha büyük olarak ortaya çıkmaktadır.

2.4 p-Toluidin

p-Toluidin molekülü ($C_6H_5CH_3NH_2$) C_{2v} nokta grubuna aittir. Bu molekülün düzlemsel yapısı göz önüne alınarak, aşağıdaki şekilde karbon ve hidrojen (Şekil 2.6) atomlarını numaralandırabiliriz (Kumru 1995).

Molekülde bulunan π elektronları numaralanan atomlar üzerinde delokalizasyona uğramaktadırlar. Dolayısı ile π elektronları sadece bu atomlar üzerinde hareketli olacaklardır (Kumru ve ark. 1991).

p-Toluidin molekülünde π elektronları, NH_2 molekülünün tetrahidrik olması özelliği nedeniyle, π elektronları NH_2 molekülü üzerinde hareketli değildir. Bu nedenle Hückel metodunu NH_2 molekülüne uygulamamız mümkün değildir (Kumru ve ark. 1992).

$$S_{ij} = \delta_{ij} \text{ ve } F_{ij} = H_{ij}$$

$$i = j \text{ için } S_{ij} = 1$$

$$i \neq j \text{ için } S_{ij} = 0$$

Bu yaklaşımlar etkisi altında elde edeceğimiz Hückel matrisi aynı zamanda Fock matrisi olarak adlandırılır. HFR seküler denklemlerinin lineer bileşenleri Ek.1 ve devamında detaylı bir şekilde çözülmüştür. Burada Hückel matrisini şu şekilde yazarız:

$$F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

p-Toluidindeki mevcut atomlar için elde edilen enerjiler şu şekildedir:

$$E_{10} = \alpha - \beta (2.288)$$

$$E_9 = \alpha - \beta (1.732)$$

$$E_8 = \alpha - \beta$$

$$E_7 = \alpha - \beta (0.874)$$

$$E_6 = \alpha$$

$$E_5 = \alpha$$

$$E_4 = \alpha + \beta (0.874)$$

$$E_3 = \alpha + \beta (1.000)$$

$$E_2 = \alpha + \beta (1.732)$$

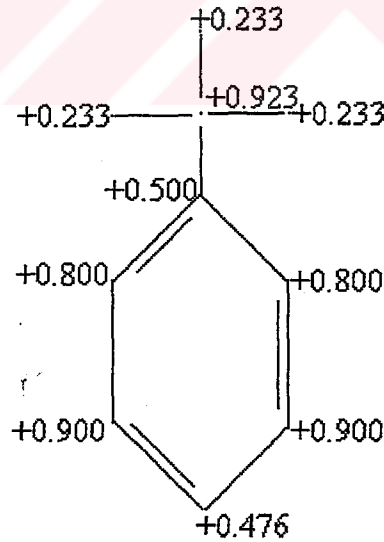
$$E_1 = \alpha + \beta (2.288)$$

Yukarda bulunan Hückel matrisinin enerjilerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarının normalize olmasıyla aşağıdaki c_{ij} katsayılar matrisi elde edilir:

Tablo 2.3 p-Toluidin için MO lerin katsayılar matrisi:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.511	-0.447	0.000	-0.195	0.000	0.000	-0.195	-0.000	0.447	0.511
2	0.223	-0.258	0.000	-0.223	0.667	0.470	0.223	-0.000	-0.258	-0.223
3	0.223	-0.258	0.000	-0.223	-0.741	0.342	0.223	-0.000	-0.258	-0.223
4	0.223	-0.258	-0.000	-0.223	0.073	-0.813	0.223	0.000	-0.258	-0.223
5	0.500	-0.000	0.000	0.500	-0.000	0.000	-0.500	-0.000	-0.000	-0.500
6	0.316	0.223	-0.500	0.316	-0.000	-0.000	0.316	-0.500	-0.223	0.316
7	0.223	0.387	-0.500	-0.223	0.000	-0.000	0.223	0.500	0.387	-0.223
8	0.195	0.447	0.000	-0.511	-0.000	0.000	-0.511	-0.000	-0.447	0.195
9	0.223	0.387	0.500	-0.223	-0.000	-0.000	0.223	-0.500	0.387	-0.223
10	0.316	0.223	0.500	0.316	0.000	-0.000	0.316	0.500	-0.223	0.316

Aynı şekilde p-Toluidin de bulunan atomlar üzerindeki π elektronlarının yoğunluklarının dağılımı şu tablo ile verilir. Böylece p-Toluidinde ki atomların π elektronlarının yoğunluklarını Şekil 2.7 üzerinde şöylece gösterebiliriz:

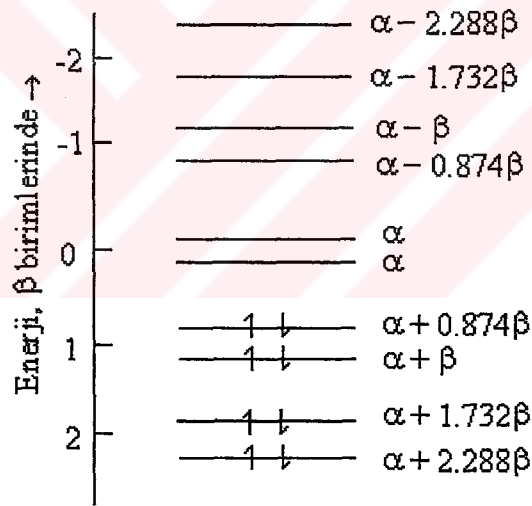


Şekil 2.7 p-Toluidinde bulunan elektronların yoğunluklarının dağılımı.

Tablo 2.4. p-Toluidin için elektron yoğunlukları dağılımı.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.926	0.459	0.459	0.459	0.511	0.123	-0.117	-0.200	-0.117	0.123
2	0.459	0.233	0.233	0.233	0.223	0.026	-0.100	-0.143	-0.100	0.026
3	0.459	0.233	0.233	0.233	0.223	0.026	-0.100	-0.143	-0.100	0.026
4	0.459	0.233	0.233	0.233	0.223	0.026	-0.100	-0.143	-0.100	0.026
5	0.511	0.223	0.223	0.223	0.500	0.316	0.223	0.195	0.223	0.316
6	0.123	0.026	0.026	0.026	0.316	0.800	0.814	0.323	-0.185	-0.200
7	-0.117	-1.000	-1.000	-1.000	0.223	0.814	0.900	0.433	-0.100	-0.185
8	-0.200	-0.143	-0.143	-0.143	0.195	0.323	0.433	0.476	0.433	0.323
9	-0.117	-1.000	-1.000	-1.000	0.223	-0.185	-1.000	-0.200	0.900	0.814
10	0.123	0.026	0.026	0.026	0.316	-0.200	-0.185	0.323	0.814	0.800

Elde ettiğimiz enerjileri şu (Şekil 2.8) diyağramla gösterebiliriz:

**Şekil 2.8** p-Toluidin nin π orbitalleri için enerji seviye diyağramı.

BÖLÜM 3

SONUÇ VE TARTIŞMA

Sonuç olarak; yapılan bu çalışmada Grup teorisinin simetri kavramlarından yararlanılarak Etilen, Naftalin, ve p-Toluidin organik moleküllerine, Moleküler Orbital Teorisi kapsamında Hückel ve Hartree - Fock metodları uygulanmıştır. Hückel metodunu uygularken çok boyutlu determinantlar karşımıza çıktı. Bu determinantların çözümünde matematika paket programından yararlanılabilir. Etilen molekülü için Hückel metodu ile bulunan sonuçlardan yararlanarak, enerji seviye diyagramı çizildi. Moleküler Orbital Teorisi, moleküldeki her bir dalga fonksiyonunun elde edilmesinden sonra bu dalga fonksiyonlarının hangi simetriye karşılık geldiğinin bilinmesine imkan vermektedir. MOT nin kullanılmasının diğer bir avantajı, moleküllerdeki çift bağlar arasındaki etkileşmelerin sebeplerinin bilinmesine ne çeşit bir dejenerelik olup olmamasıyla ilgilidir. Aynı zamanda MOT kullanılarak, moleküldeki π bağlarının seviyesi bulunabilir.

Etilen molekülü için Hückel metodu, öğretici olması bakımından, kolay bir şekilde bilgisayar kullanımına gerek kalmadan uygulandı. Etilen molekülündeki atomlara numaralar verilerek ve AOLK lerden yararlanarak Hückel matrisi oluşturuldu. Bu molekül için elde edilen seküler denklemler kolayca çözüldü. Elde edilen seküler determinantın köklerinden bulunan özdeğer ve özvektörler normalizasyon şartlarını sağladı. Böylece etilen için, dalga fonksiyonları ve enerji seviye diyagramları β cinsinden hesaplandı.

Naftalin molekülünün koordinat setlerinin herbiri öncelikle belirlendi. Bu setlerin indirgenemez temsilleri grup teorisinden yararlanılarak yazıldı ve bu temsillere SLKA lar uygulanarak, oluşan determinantlar çözüldü. Burada SLKA ların uygulanmasıyla bir boyutlu temsillerin bulunmasında izdüşüm operatörlerinden yararlanılmıştır.

MO lerin kullanılmasıyla naftalindeki C–C arasındaki π bağlarının seviyesi bulundu. Bundan yararlanarak naftalinin π orbitallerinin enerji seviye diyagramı çizildi. Enerji seviye diyagramından esinlenerek, naftalin için en düşük enerji seviyesinin $A_u^{(1)}$ orbitalinden $B_{2g}^{(2)}$ orbitaline bir elektron uyarılmasını içeren en düşük enerji geçişi olduğu tahmin edildi. Bulduğumuz sonuçlar E, A_u , B_{2u} , B_{3g} indirgenemez temsillerini içine almaktadır. Dolayısıyla uygun notasyonların alınmasıyla belirlenen taban seviyeler, bir elektronun orbitalinin simetrisine karşılık geldiği bulundu. Bunların yansırı molekülde, komşu $p\pi$ orbitalleri arasındaki etkileşmeler ölçülerek, orbitallerin bonding, antibonding ve nonbonding oldukları bulundu.

Uygulamaların en dikkat çekici olanı p-Toluidin molekülü için yapılan çalışmalardır. Bu molekülün C_{2v} simetri grubuna sahip ve düzlemsel olduğu gözönüne alındığında; π elektronları sadece CH_3 ve benzen halkası üzerinde hareketlidir. NH_2 molekülü üzerinde π elektronlarının lokalize olmadığı göz önüne alınarak çözümler yapılmıştır. Molekülün hesaplanmasında basit genelleşmiş Hückel metodu uygulanmıştır. Konu ile ilgili hesaplamalarda naftalin, benzen ve etilen gibi moleküller ile ilgili çalışmalar gözönüne alınmıştır. Bu molekülün hesaplanmasında Hückel metoduyla, HFR metodu arasında, overlap integrallarında ve matrislerinde bazı yaklaşımlar uygulanarak sonuca gidilmiştir. p-Toluidin molekülünde hidrojen(H) atomları üzerinde π elektronlarının delokalize olmadığı varsayılarak, ayrıca yedi atom için yeniden Hückel metodu uygulanabilir. NH_2 molekülü üzerinde π elektronlarının lokalize olup olmadığı konusu tartışmalara açık kalmıştır.

Molekülün seküler denklemleri elde edildikten sonra, elde edilen matrisler bilgi sayar yardımıyla çözülmüştür. Bu çözümler ele alınarak enerji seviye diyagramı çizilmiştir. Ayrıca moleküldeki atomların π elektronlarının dağılım yoğunlukları elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- ALBRIGHT, A. T. , BURDETT , J. K. , WHANGBO , M. H.,
1977. Orbital Interaction in Chem., John-Wiley and sons.
New York.
- BALLHAUSEN, C. J., GRAY, H. B., 1965. Molecular Orbital
Theory. 11- 18, W. A. Benjamin, Inc., New York,
Amsterdam.
- BARROW, G. M., 1963. Introduction of Molecular Spect. McGraw-
Hill., London.
- CHRISTOFFERSEN, R.E., 1989. Basic Prin. And Techniques of Molecular
Quantum Mec., Springer-Werlag. 481-489. London., New York.
- COTTON, F. A., 1971. Chem. App. of Group Theory., 123-140, New York.
- DEWAR, M. J. S., HARGET, A., HASEBACH, E., 1969. J. Am. Chem. Soc.,
91,7521.
- EYRING , H., WALTER , J., 1944. Quantum Chem., Academic Press.,
New York , London.
- KUMRU, M., 1995. "Fourier Transform Infrared Spectra and Assignment of
Vibrations of Hg (3-C₇H₉N)₂Cl₂ and Hg (4-C₇H₉N)₂Cl₂ ", DOĞA,
Turkish Journal of Physics, 19. 662-668.
- KUMRU, M., AYPAR, A., 1991. "A Comparative study of the infrared spectra and
magnetic susceptibilities of Cu (3-C₇H₉N)₂Cl₂ and Cu(4-C₇H₉N)₂Cl₂ ",
Spectrochimica Acta, 47 A. 1789.
- KUMRU, M., AYPAR, A., 1992. "A Comparison of the infrared spectra and
magnetic susceptibilities of Ni (3-C₇H₉N)₂Cl₂ with Ni (4-C₇H₉N)₂Cl₂
", DOĞA, Turkish Journal of Physics, 16. 377-382.

- KUMRU, M., YÜKSEL, H., AYPAR, A., 1993. "A Comparative Study of the Infrared Spectra and Magnetic Susceptibilities of Cd (3-C₇H₉N)₂Cl₂ with Cd (4-C₇H₉N)₂Cl₂ ", DOĞA, Turkish Journal of Physics, 17. 793-799.
- MURREL, N. J., KETTLE, S. F. A., TEDDER, J. M., 1965. Valance Theory, John Wiley and sons., London , New York.
- PARR, R. G., 1963. The Quantum Theory of Mol. Elect. Struc., W. A., BENJAMIN, Inc. New York, Amsterdam.
- ROBERT, J. D., STEWART, R., CASERIO , M. C. , 1967. Organic Chem., W. A., Benjamin, Inc., New York, Amsterdam.
- ROBERT, J. D., CASERIO, M. C., 1961. Modern Organic Chem., W. A. BENJAMIN, Inc., California.
- WHELAND, G. W., 1952, Resonance In Organic Chem., John Wiley and Sons, New York, London.
- ZIMMERMANN, H. E., 1975. Quantum Mechanics for Organic Chem., New York, London.

EK.1

$$\sum_{j=1}^{10} (F_{ij} - ES_{ij})c_{jq} = 0 ,$$

HFR seküler denklemlerinin p-Toluidin molekülünün lineer bileşenleri cinsinden çözümleri şu şekilde yapılmaktadır:

i = 1 :

$$(F_{11} - ES_{11})c_1 + (F_{12} - ES_{12})c_2 + (F_{13} - ES_{13})c_3 + (F_{14} - ES_{14})c_4 + (F_{15} - ES_{15})c_5 + (F_{16} - ES_{16})c_6 + (F_{17} - ES_{17})c_7 + (F_{18} - ES_{18})c_8 + (F_{19} - ES_{19})c_9 + (F_{1,10} - ES_{1,10})c_{10} = 0$$

i = 2 :

$$(F_{21} - ES_{21})c_1 + (F_{22} - ES_{22})c_2 + (F_{23} - ES_{23})c_3 + (F_{24} - ES_{24})c_4 + (F_{25} - ES_{25})c_5 + (F_{26} - ES_{26})c_6 + (F_{27} - ES_{27})c_7 + (F_{28} - ES_{28})c_8 + (F_{29} - ES_{29})c_9 + (F_{2,10} - ES_{2,10})c_{10} = 0$$

i = 3:

$$(F_{31} - ES_{31})c_1 + (F_{32} - ES_{32})c_2 + (F_{33} - ES_{33})c_3 + (F_{34} - ES_{34})c_4 + (F_{35} - ES_{35})c_5 + (F_{36} - ES_{36})c_6 + (F_{37} - ES_{37})c_7 + (F_{38} - ES_{38})c_8 + (F_{39} - ES_{39})c_9 + (F_{3,10} - ES_{3,10})c_{10} = 0$$

i = 4:

$$(F_{41} - ES_{41})c_1 + (F_{42} - ES_{42})c_2 + (F_{43} - ES_{43})c_3 + (F_{44} - ES_{44})c_4 + (F_{45} - ES_{45})c_5 + (F_{46} - ES_{46})c_6 + (F_{47} - ES_{47})c_7 + (F_{48} - ES_{48})c_8 + (F_{49} - ES_{49})c_9 + (F_{4,10} - ES_{4,10})c_{10} = 0$$

EK.1

i = 5:

$$(F_{51} - ES_{51})c_1 + (F_{52} - ES_{52})c_2 + (F_{53} - ES_{53})c_3 + (F_{54} - ES_{54})c_4 + (F_{55} - ES_{55})c_5 + (F_{56} - ES_{56})c_6 + (F_{57} - ES_{57})c_7 + (F_{58} - ES_{58})c_8 + (F_{59} - ES_{59})c_9 + (F_{5,10} - ES_{5,10})c_{10} = 0$$

i = 6:

$$(F_{61} - ES_{61})c_1 + (F_{62} - ES_{62})c_2 + (F_{63} - ES_{63})c_3 + (F_{64} - ES_{64})c_4 + (F_{65} - ES_{65})c_5 + (F_{66} - ES_{66})c_6 + (F_{67} - ES_{67})c_7 + (F_{68} - ES_{68})c_8 + (F_{69} - ES_{69})c_9 + (F_{6,10} - ES_{6,10})c_{10} = 0$$

i = 7:

$$(F_{71} - ES_{71})c_1 + (F_{72} - ES_{72})c_2 + (F_{73} - ES_{73})c_3 + (F_{74} - ES_{74})c_4 + (F_{75} - ES_{75})c_5 + (F_{76} - ES_{76})c_6 + (F_{77} - ES_{77})c_7 + (F_{78} - ES_{78})c_8 + (F_{79} - ES_{79})c_9 + (F_{7,10} - ES_{7,10})c_{10} = 0$$

i = 8 :

$$(F_{81} - ES_{81})c_1 + (F_{82} - ES_{82})c_2 + (F_{83} - ES_{83})c_3 + (F_{84} - ES_{84})c_4 + (F_{85} - ES_{85})c_5 + (F_{86} - ES_{86})c_6 + (F_{87} - ES_{87})c_7 + (F_{88} - ES_{88})c_8 + (F_{89} - ES_{89})c_9 + (F_{8,10} - ES_{8,10})c_{10} = 0$$

i = 9:

$$(F_{91} - ES_{91})c_1 + (F_{92} - ES_{92})c_2 + (F_{93} - ES_{93})c_3 + (F_{94} - ES_{94})c_4 + (F_{95} - ES_{95})c_5 + (F_{96} - ES_{96})c_6 + (F_{97} - ES_{97})c_7 + (F_{98} - ES_{98})c_8 + (F_{99} - ES_{99})c_9 + (F_{9,10} - ES_{9,10})c_{10} = 0$$

i = 10 :

$$(F_{10,1} - ES_{10,1})c_1 + (F_{10,2} - ES_{10,2})c_2 + (F_{10,3} - ES_{10,3})c_3 + (F_{10,4} - ES_{10,4})c_4 + (F_{10,5} - ES_{10,5})c_5 + (F_{10,6} - ES_{10,6})c_6 + (F_{10,7} - ES_{10,7})c_7 + (F_{10,8} - ES_{10,8})c_8 + (F_{10,9} - ES_{10,9})c_9 + (F_{10,10} - ES_{10,10})c_{10} = 0$$

EK.1

Lineer olarak açılan bu denklemlerde;

$$i = i \quad \text{için } S_{ij} = 1$$

$$i \neq j \quad \text{için } S_{ij} = 0$$

özellikleri kullanılarak şu şekle dönüşmektedir:

$$(F_{11} - E)c_1 + F_{12}c_2 + F_{13}c_3 + F_{14}c_4 + F_{15}c_5 + F_{16}c_6 + F_{17}c_7 + F_{18}c_8 + F_{19}c_9 + F_{1,10}c_{10} = 0$$

$$F_{21}c_1 + (F_{22} - E)c_2 + F_{23}c_3 + F_{24}c_4 + F_{25}c_5 + F_{26}c_6 + F_{27}c_7 + F_{28}c_8 + F_{29}c_9 + F_{2,10}c_{10} = 0$$

$$F_{31}c_1 + F_{32}c_2 + (F_{33} - E)c_3 + F_{34}c_4 + F_{35}c_5 + F_{36}c_6 + F_{37}c_7 + F_{38}c_8 + F_{39}c_9 + F_{3,10}c_{10} = 0$$

$$F_{41}c_1 + F_{42}c_2 + F_{43}c_3 + (F_{44} - E)c_4 + F_{45}c_5 + F_{46}c_6 + F_{47}c_7 + F_{48}c_8 + F_{49}c_9 + F_{4,10}c_{10} = 0$$

$$F_{51}c_1 + F_{52}c_2 + F_{53}c_3 + F_{54}c_4 + (F_{55} - E)c_5 + F_{56}c_6 + F_{57}c_7 + F_{58}c_8 + F_{59}c_9 + F_{5,10}c_{10} = 0$$

$$F_{61}c_1 + F_{62}c_2 + F_{63}c_3 + F_{64}c_4 + F_{65}c_5 + (F_{66} - E)c_6 + F_{67}c_7 + F_{68}c_8 + F_{69}c_9 + F_{6,10}c_{10} = 0$$

$$F_{71}c_1 + F_{72}c_2 + F_{73}c_3 + F_{74}c_4 + F_{75}c_5 + F_{76}c_6 + (F_{77} - E)c_7 + F_{78}c_8 + F_{79}c_9 + F_{7,10}c_{10} = 0$$

$$F_{81}c_1 + F_{82}c_2 + F_{83}c_3 + F_{84}c_4 + F_{85}c_5 + F_{86}c_6 + F_{87}c_7 + (F_{88} - E)c_8 + F_{89}c_9 + F_{8,10}c_{10} = 0$$

$$F_{91}c_1 + F_{92}c_2 + F_{93}c_3 + F_{94}c_4 + F_{95}c_5 + F_{96}c_6 + F_{97}c_7 + F_{98}c_8 + (F_{99} - E)c_9 + F_{9,10}c_{10} = 0$$

$$F_{10,1}c_1 + F_{10,2}c_2 + F_{10,3}c_3 + F_{10,4}c_4 + F_{10,5}c_5 + F_{10,6}c_6 + F_{10,7}c_7 + F_{10,8}c_8 + F_{10,9}c_9 + (F_{10,10} - E)c_{10} = 0$$

olarak elde edilir.

EK.1

Yine burada komşu olan ve olmayan atomların etkileşmelerini göz önüne alınarak bazı sadeleştirmelere gideriz. Yani;

$H_{ij} = F_{ij}$ ise,

$$F_{11} = 0, F_{12} = F_{13} = F_{14} = F_{15} = 1, F_{16} = F_{17} = F_{18} = F_{19} = F_{1,10} = 0$$

$$F_{21} = 1, F_{22} = F_{23} = F_{24} = F_{25} = F_{26} = F_{27} = F_{28} = F_{29} = F_{2,10} = 0$$

$$F_{31} = 1, F_{32} = F_{33} = F_{34} = F_{35} = F_{36} = F_{37} = F_{38} = F_{39} = F_{3,10} = 0$$

$$F_{41} = 1, F_{42} = F_{43} = F_{44} = F_{45} = F_{46} = F_{47} = F_{48} = F_{49} = F_{4,10} = 0$$

$$F_{51} = 1, F_{52} = F_{53} = F_{54} = F_{55} = 0, F_{56} = 1, F_{57} = F_{58} = F_{59} = 0, F_{2,10} = 1$$

$$F_{61} = F_{62} = F_{63} = F_{64} = 0, F_{65} = 1, F_{66} = 0, F_{67} = 1, F_{68} = F_{69} = F_{6,10} = 0$$

$$F_{71} = F_{72} = F_{73} = F_{74} = F_{75} = 0, F_{76} = 1, F_{77} = 0, F_{78} = 0, F_{79} = F_{7,10} = 0$$

$$F_{81} = F_{82} = F_{83} = F_{84} = F_{85} = F_{86} = 0, F_{87} = 1, F_{88} = 0, F_{89} = 1, F_{8,10} = 0$$

$$F_{91} = F_{92} = F_{93} = F_{94} = F_{95} = F_{96} = F_{97} = 0, F_{98} = 1, F_{99} = 0, F_{9,10} = 1$$

$$F_{10,1} = F_{10,2} = F_{10,3} = F_{10,4} = 0, F_{10,5} = 1, F_{10,6} = F_{10,7} = F_{10,8} = 0, F_{10,9} = 1,$$

$$F_{10,10} = 0$$

Bu kısaltmalar yukardaki lineer denklemlerde yerlerine yazılırsa ve $\lambda = \frac{\alpha - E}{\beta}$

dönüşümü yapılırsa; (Hückel den hatırladığımız gibi, $\alpha = H_{ii} = F_{ii}$; $\beta = H_{ij} = F_{ij}$)

Aşağıdaki bu sonuçlar bizi Hückel veya Fock matrisine götürecektir.

$$(0 - \lambda)c_1 + (1 - 0)c_2 + (1 - 0)c_3 + (1 - 0)c_4 + (1 - 0)c_5 + (0 - 0)c_6 + (0 - 0)c_7 \\ + (0 - 0)c_8 + (0 - 0)c_9 + (0 - 0)c_{10} = 0$$

$$(1 - 0)c_1 + (0 - \lambda)c_2 + (0 - 0)c_3 + (0 - 0)c_4 + (0 - 0)c_5 + (0 - 0)c_6 + (0 - 0)c_7 \\ + (0 - 0)c_8 + (0 - 0)c_9 + (0 - 0)c_{10} = 0$$

$$(1 - 0)c_1 + (0 - 0)c_2 + (0 - \lambda)c_3 + (0 - 0)c_4 + (0 - 0)c_5 + (0 - 0)c_6 + (0 - 0)c_7 \\ + (0 - 0)c_8 + (0 - 0)c_9 + (0 - 0)c_{10} = 0$$

$$(1 - 0)c_1 + (0 - 0)c_2 + (0 - 0)c_3 + (0 - \lambda)c_4 + (0 - 0)c_5 + (0 - 0)c_6 + (0 - 0)c_7 \\ + (0 - 0)c_8 + (0 - 0)c_9 + (0 - 0)c_{10} = 0$$

EK.1

$$(1-0)c_1 + (0-0)c_2 + (0-\lambda)c_3 + (0-0)c_4 + (0-\lambda)c_5 + (1-0)c_6 + (0-0)c_7 \\ + (0-0)c_8 + (0-0)c_9 + (0-0)c_{10} = 0$$

$$(0-0)c_1 + (0-0)c_2 + (0-\lambda)c_3 + (0-0)c_4 + (1-0)c_5 + (0-\lambda)c_6 + (1-0)c_7 \\ + (0-0)c_8 + (0-0)c_9 + (0-0)c_{10} = 0$$

$$(0-0)c_1 + (0-0)c_2 + (0-\lambda)c_3 + (0-0)c_4 + (0-0)c_5 + (1-0)c_6 + (0-\lambda)c_7 \\ + (1-0)c_8 + (0-0)c_9 + (0-0)c_{10} = 0$$

$$(0-0)c_1 + (0-0)c_2 + (0-\lambda)c_3 + (0-0)c_4 + (0-0)c_5 + (0-0)c_6 + (1-0)c_7 \\ + (0-\lambda)c_8 + (1-0)c_9 + (0-0)c_{10} = 0$$

$$(0-0)c_1 + (0-0)c_2 + (0-\lambda)c_3 + (0-0)c_4 + (0-0)c_5 + (0-0)c_6 + (0-0)c_7 \\ + (1-0)c_8 + (0-\lambda)c_9 + (1-0)c_{10} = 0$$

$$(0-0)c_1 + (0-0)c_2 + (0-\lambda)c_3 + (0-0)c_4 + (1-0)c_5 + (0-0)c_6 + (0-0)c_7 \\ + (0-0)c_8 + (1-0)c_9 + (0-\lambda)c_{10} = 0$$

EK.2

(CH)_n için Hückel MO hesaplamalarının özetleri

Sistem

(Simetri) LCAO-MO İfadeleri Enerjiler

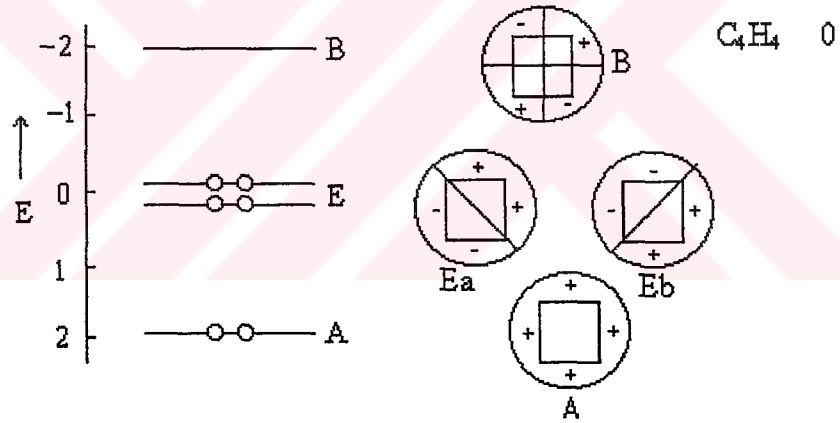
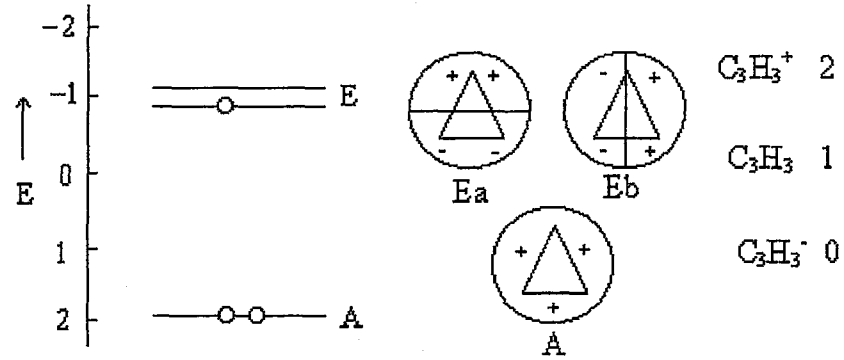
(Simetri)	LCAO-MO İfadeleri	Enerjiler
C ₃ H ₃	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$	$\alpha + 2\beta$
(D _{3h})	$\psi(E_a) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$ $\psi(E_b) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$	$\alpha - \beta$
C ₄ H ₄	$\psi(A) = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$	$\alpha + 2\beta$
(D _{4h})	$\psi(E_a) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$ $\psi(E_a) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4)$	α
	$\psi(B) = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$	$\alpha - 2\beta$

EK.2

Enerji Seviye Diyagramı
(Nötral Türler
için nüfuslandı)

Orbital Şekilleri

$|\beta|$ Ünitelerinde
Delokalizasyon
Enerjisi



EK.2

(CH)_n için Hückel MO hesaplamalarının özetleri

Sistem

(Simetri)

LCAO-MO İfadeleri

Enerjiler

(Simetri)	LCAO-MO İfadeleri	Enerjiler
C ₅ H ₅	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{5}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5)$	$\alpha + 2\beta$

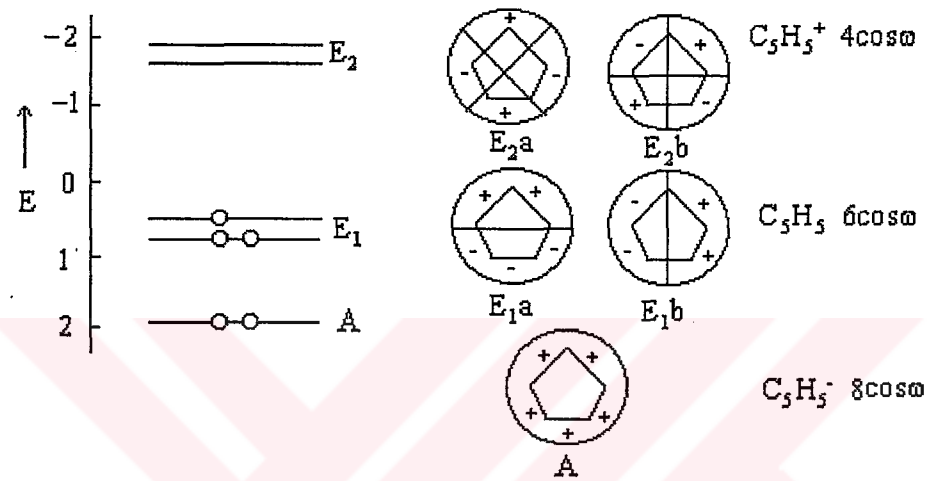
(D_{5h})

$$\begin{aligned} \psi(E_{1a}) &= \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_1 + \phi_2 \cos \omega + \phi_3 \cos 2\omega \\ &\quad + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos \omega) \\ \psi(E_{1b}) &= \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_2 \sin \omega + \phi_3 \sin 2\omega \\ &\quad - \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin \omega) \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \psi(E_{1a}) \\ \psi(E_{1b}) \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \alpha + \\ (2 \cos \omega) \beta \end{array}$$

$$\begin{aligned} \psi(E_{1a}) &= \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos \omega \\ &\quad + \phi_4 \cos \omega + \phi_5 \cos 2\omega) \\ \psi(E_{2b}) &= \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin \omega \\ &\quad + \phi_4 \sin \omega - \phi_5 \sin 2\omega) \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \psi(E_{1a}) \\ \psi(E_{2b}) \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \alpha + \\ (2 \cos 2\omega) \beta \end{array}$$

EK.2

Enerji Seviye Diyagramı (Nötral Türler için nüfuslandı)	Orbital Şekilleri	$ \beta $ Ünitelerinde Delokalizasyon Enerjisi
---	-------------------	--



EK.2

(CH)_n için Hückel MO hesaplamalarının özetleri

Sistem

(Simetri) LCAO-MO İfadeleri

Enerjiler

$$C_7H_7 \quad \psi(A) = \frac{1}{\sqrt{7}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7) \quad \alpha + 2\beta$$

(D_{7h})

$$\psi(E_{1a}) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} (\phi_1 + \phi_2 \cos\omega + \phi_3 \cos 2\omega + \phi_4 \cos 3\omega + \phi_5 \cos 3\omega + \phi_6 \cos 2\omega + \phi_7 \cos \omega) \quad \left. \vphantom{\psi(E_{1a})} \right\} \alpha + 2\beta \cos \omega$$

$$\psi(E_{1b}) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} (\phi_2 \sin \omega + \phi_3 \sin 2\omega + \phi_4 \sin 3\omega - \phi_5 \sin 3\omega - \phi_6 \sin 2\omega - \phi_7 \sin \omega)$$

$$\psi(E_{2a}) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} (\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos 3\omega + \phi_4 \cos \omega + \phi_5 \cos \omega + \phi_6 \cos 3\omega + \phi_7 \cos 2\omega) \quad \left. \vphantom{\psi(E_{2a})} \right\} \alpha + 2\beta \cos 2\omega$$

$$\psi(E_{2b}) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} (\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin 3\omega - \phi_4 \sin \omega + \phi_5 \sin \omega + \phi_6 \sin 3\omega - \phi_7 \sin 2\omega)$$

$$\psi(E_{3a}) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} (\phi_1 + \phi_2 \cos 3\omega + \phi_3 \cos \omega + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos 2\omega + \phi_6 \cos \omega + \phi_7 \cos 3\omega) \quad \left. \vphantom{\psi(E_{3a})} \right\} \alpha + 2\beta \cos 3\omega$$

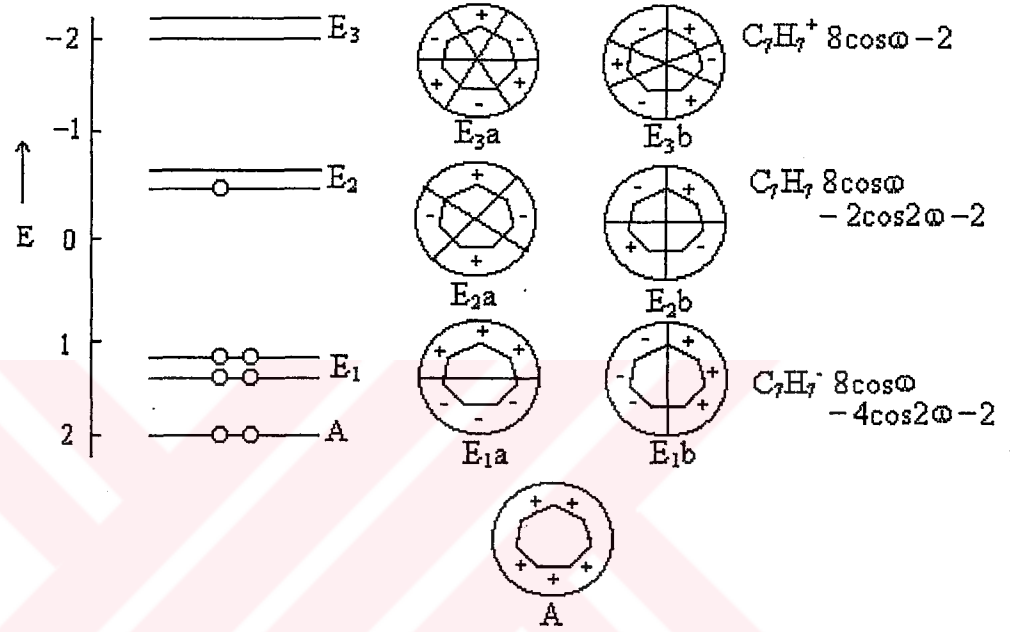
$$\psi(E_{3b}) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} (\phi_2 \sin 3\omega - \phi_3 \sin \omega + \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin 2\omega + \phi_6 \sin \omega - \phi_7 \sin 3\omega)$$

EK.2

Enerji Seviye Diyagramı
(Nötral Türler
için nüfuslandı)

Orbital Şekilleri

$|\beta|$ Ünitelerinde
Delokalizasyon
Enerjisi



EK.2

(CH)_n için Hückel MO hesaplamalarının özetleri

Sistem

(Simetri) LCAO-MO İfadeleri Enerjiler

$$\text{C}_8\text{H}_8 \quad \psi(\text{A}) = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8) \quad \alpha + 2\beta$$

(D_{8h})

$$\psi(\text{B}) = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 - \phi_8) \quad \alpha - 2\beta$$

$$\left. \begin{aligned} \psi(\text{E}_{1a}) &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{2} \phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \sqrt{2} \phi_5 - \phi_6 + \phi_8) \\ \psi(\text{E}_{1b}) &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_2 + \sqrt{2} \phi_3 + \phi_4 - \phi_6 - \sqrt{2} \phi_7 - \phi_8) \end{aligned} \right\} \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$\left. \begin{aligned} \psi(\text{E}_{2a}) &= \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_7) \\ \psi(\text{E}_{2b}) &= \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_4 + \phi_6 - \phi_8) \end{aligned} \right\} \alpha$$

$$\left. \begin{aligned} \psi(\text{E}_{3a}) &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{2} \phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \sqrt{2} \phi_5 + \phi_6 - \phi_8) \\ \psi(\text{E}_{3b}) &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_2 - \sqrt{2} \phi_3 + \phi_4 - \phi_6 + \sqrt{2} \phi_7 - \phi_8) \end{aligned} \right\} \alpha - \sqrt{2}\beta$$

EK.2

Enerji Seviye Diyagramı

(Nötral Türler

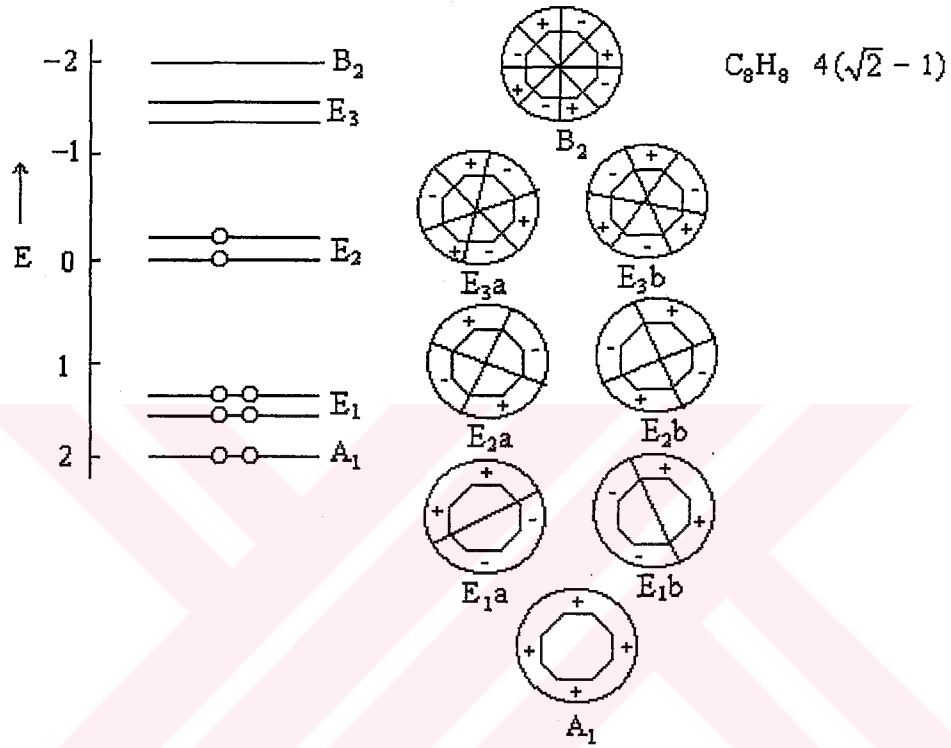
için nüfuslandı)

Orbital Şekilleri

 $|\beta|$ Ünitelerinde

Delokalizasyon

Enerjisi



İNGİLİZCE ABSTRACT (en fazla 250 sözcük) :

In this study, the symmetry properties of molecular orbitals are investigated, emphasizing the π molecular orbitals of unsaturated hydrocarbons by using "the Hückel Method". In the first section, linear combinations of the atomic orbitals are explained and the basic concepts of the Hückel Approximation are discussed. It is shown how problems involving large number of orbitals and thus, potentially, high-order secular equations are formulated so that symmetry considerations simplify these equations to the maximum extent possible. In the second section; as a result of applying "the Hückel Approximation on Molecular Orbitals" on molecules like ethylene, naphthalene, linear combinations of the atomic orbitals are explained and their energies, electronic transitions and configuration interactions are calculated. Additionally, energy level diagram and electron densities of p-Toluidine are calculated according to the Hückel Method.

KEY WORDS: Atomic orbitals, molecular orbitals, Hückel, bonding, antibonding, symmetry.