

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ATOM VE MOLEKÜL ORBİTALLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Salih HACIALİOĞLU

ŞUBAT 2009

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ATOM VE MOLEKÜL ORBİTALLERİ

Salih HACIALİOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.01.2009
Tezin Savunma Tarihi : 09.02.2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Engin TRAŞOĞLU**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programında yapılmıştır. Bu çalışmada, Bisbenzotetrasiklo [6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraen (BBTT) molekülünün geometrisi ve elektronik yapısı DFT metodu ile incelenmiştir. Klor'un bu moleküle elektrofilik katılma reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyası DFT metotları ile araştırılarak bu reaksiyon teorik olarak incelenmiştir. Ayrıca, kuantum kimyasının ilgilendiği en önemli atom altı parçacıklardan biri olan elektron, onun atomun bünyesinde yüksek olasılıkla bulunduğu yerler olan atomik orbitaller ve bunların örtüşmeleri sonucu oluşan molekül orbitalleri hakkında teorik bilgiler derlenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Tahsilim süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, her zaman yanımda olan ve bana güç veren aileme sonsuz teşekkür ederim.

Salih HACIALİOĞLU
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Atom Kavramının Doğuşu ve Atom Modelleri.....	1
1.1.2. Atom Modellerinin Gelişim Süreci.....	3
1.1.2.1. Thomson Modeli.....	4
1.1.2.2. Rutherford Modeli.....	4
1.1.2.3. Spektroskopik Verilerin Kullanılması.....	7
1.1.2.3.1. Işık ile Madde Etkileşimi.....	7
1.1.2.3.2. Hidrojen Atomu Spektrumu.....	8
1.1.2.4. Bohr Atom Modeli.....	9
1.1.2.4.1. Bohr Yörüngelerinin Yarıçapı.....	10
1.1.2.4.2. Bohr Yörüngelerinin Enerjileri.....	11
1.2. Atomun Kuantum Modeli ve Atomik Orbitaler.....	13
1.2.1. Belirsizlik Prensibi.....	13
1.2.2. De Broglie Dalga Boyu.....	14
1.2.3. Schrödinger Denklemi.....	16
1.2.4. Kuantum Modelinin Varsayımları.....	18
1.2.4.1. Birinci Varsayım.....	18
1.2.4.2. İkinci Varsayım.....	19
1.2.4.3. Üçüncü Varsayım.....	20
1.2.5. Küresel Polar Koordinatlar.....	22

1.2.6.	Kuantum Sayıları ve Atomik Dalga Fonksiyonları	23
1.2.6.1.	Kuantum Sayıları	23
1.2.6.1.1.	Baş Kuantum Sayısı	23
1.2.6.1.2.	Açısal Momentum Kuantum Sayısı	23
1.2.6.1.3.	Manyetik Kuantum Sayısı	23
1.2.6.1.4.	Spin Kuantum Sayısı	24
1.2.6.2.	Atomik Dalga Fonksiyonları	25
1.2.6.2.1.	Radyal Fonksiyon	25
1.2.6.2.1.1.	Radyal Yoğunluk Dağılım Fonksiyonu	26
1.2.6.2.1.2.	Radyal Olasılık Fonksiyonu	28
1.2.6.2.2.	Açısal Fonksiyonlar	30
1.2.6.2.3.	Düğüm Düzeyleri.....	32
1.2.6.2.3.1.	Radyal Düğümler	32
1.2.6.2.3.2.	Açısal Düğümler	33
1.2.7.	s, p ve d Orbitaleri	36
1.2.7.1.	s Orbitaleri	36
1.2.7.2.	p Orbitaleri	37
1.2.7.3.	d Orbitaleri	39
1.2.8.	Elektron Yoğunluğu Eşdeğer Eğrileri	40
1.2.9.	Çok Elektronlu Atomlar	40
1.2.10.	Elementlerin Elektron Dizilişleri	42
1.2.10.1.	Aufbau İlkesi	42
1.2.10.2.	Hund Kuralı	44
1.2.10.3.	Aufbau İlkesine Aykırı Durumlar	44
1.2.10.4.	Elektron Dizilişi ile Periyodik Cetvel Arasındaki Uyum	45
1.3.	Molekül Orbital Teorisi ve Molekül Orbitaleri	46
1.3.1.	s Orbitalerinden Molekül Orbitali Oluşumu.....	47
1.3.1.1.	H ₂ 'deki Bağlanma.....	48
1.3.2.	p Orbitalerinden Oluşan Molekül Orbitaleri	50
1.3.3.	İki Atomlu Moleküllerde Bağlanma	53
1.3.3.1.	Orbital Karışması	54
1.3.3.2.	Aynı Çekirdekli İki Atomlu Moleküller	56
1.3.3.2.1.	H ₂ [$\sigma_g^2(1s)$] Molekülü.....	56

1.3.3.2.2.	He ₂ [$\sigma_g^2 \sigma_g^{*2} (1s)$] Molekülü	57
1.3.3.2.3.	Li ₂ [$\sigma_g^2 (2s)$] Molekülü.....	57
1.3.3.2.4.	Be ₂ [$\sigma_g^2 \sigma_g^{*2} (2s)$] Molekülü	57
1.3.3.2.5.	B ₂ [$\pi_u^1 \pi_u^1 (2p)$] Molekülü	57
1.3.3.2.6.	C ₂ [$\pi_g^2 \pi_g^2 (2p)$] Molekülü	58
1.3.3.2.7.	N ₂ [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 (2p)$] Molekülü	58
1.3.3.2.8.	O ₂ [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^{*1} \pi_g^{*1} (2p)$] Molekülü	59
1.3.3.2.9.	F ₂ [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^{*2} \pi_g^{*2} (2p)$] Molekülü	60
1.3.3.2.10.	Ne ₂ [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^{*2} \pi_g^{*2} \sigma_u^{*2} (2p)$] Molekülü	60
1.3.3.2.11.	Fotoelektron Spektroskopisi	61
1.3.3.2.12.	Korelasyon (İlinti) Diyagramları	64
1.3.3.2.13.	d Orbitalerinden Oluşan Molekül Orbitaleri	65
1.3.3.3.	Farklı Çekirdekli İki Atomlu Moleküller	67
1.3.3.3.1.	Polar Bağlar	67
1.3.3.3.2.	CO [$2\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^2 1\pi^2 3\sigma^2$] Molekülü.....	69
1.3.3.3.3.	LiF Molekülü	72
1.3.4.	Büyük Moleküller İçin Molekül Orbitaleri	73
1.3.4.1.	FHF ⁻ İyonu.....	73
1.3.4.2.	CO ₂ [$2a_g^2 2b_{1u}^2 3a_g^2 3b_{1u}^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 1b_{2g}^2 1b_{3g}^2$] Molekülü.....	77
1.3.4.3.	Bağlanmaya Grup Kuramı Yaklaşımı	82
1.3.4.3.1.	H ₂ O [$2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 1b_2^2$] Molekülü.....	83
1.3.4.3.2.	NH ₃ [$2d_1^2 1e^2 1e^2 3a_1^2$] Molekülü	88
1.3.4.3.3.	BF ₃ Molekülü.....	92
1.4.	Gergin Yapılı Alkenlere Elektrofilik Katılma Reaksiyonları	95
1.4.1.	Gergin Yapılı Alkenlerin Genel Özellikleri	95
1.4.2.	Piramitleşmiş Aklenler	96
1.4.2.1.	Piramitleşmiş Alkenlerin Özellikleri	99
1.4.3.	Gergin Yapılı Alkenlere Elektrofilik Katılma Reaksiyonlarının Karakteristik Özellikleri	101

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	104
2.1.	Bisbenzotetrasiklo[6.2.2.2 ^{3,6} .0 ^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraen(BBTT) Molekülüne Klor'un Elektrofilik Katılma Reaksiyonunun Mekanizması ve Sterokimyası'nın DFT Metodu ile İncelenmesi.....	104
2.1.1.	Giriş	104
2.1.2.	Hesaplama Metotları.....	105
3.	BULGULAR.....	106
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	112
5.	ÖNERİLER.....	113
6.	KAYNAKLAR	114
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada, Klor'un, Bisbenzotetrasiklo[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraen(BBTT) molekülüne elektrofilik katılma reaksiyonunun mekanizması ve sterokimyası kuantum kimyası metotları ile araştırılmıştır. BBTT molekülünün yapısı, çifte bağlarının piramitleşmesi, klorun bu moleküle elektrofilik katılma reaksiyonunun katyonik ara ürünlerinin yapıları, kararlılıkları ve de reaksiyonunun izlediği yol çözücünün etkisi de hesaba katılarak incelenmiş, elde edilen ürünlerin kararlılıkları ve sterokimyası DFT Metotları ile araştırılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada, bilim adamlarının, maddenin yapısını aydınlatmada, binlerce yıllık geleneksel düşünceyi nasıl yıktıklarından ve maddenin asıl yapıtaşlarının atomlar olduğunu deneylerle ispatladıklarından sonra atomun yapısını aydınlatmak üzere ileri sürdükleri atom modellerinden kısaca bahsedilmiştir.

Günümüzde geçerli olan Modern Atom Modeli ve onun getirdiği bir yenilik olan Atomik Orbital kavramı üzerinde ağırlıkla durulmuştur. Elektronun hareketini açıklamakta kullanılan dalga fonksiyonlarının özelliklerinden geniş bir şekilde bahsedilmiştir. Bununla birlikte, elementlerin elektron yapılarının nasıl belirlendiği açıklanmıştır.

Moleküllerin oluşmasını sağlayan kimyasal bağların aslında atom orbitallerinin örtüşmeleri sonucu oluşturdukları Molekül Orbitalleri olduğunu savunan Molekül Orbital Teorisi üzerinde ağırlıkla durulmuş, basit moleküllerin molekül orbitallerinin basit grafik yaklaşımla nasıl belirlendiği açıklanmış ve daha karmaşık bileşiklerin bağlanmasını açıklamak için, simetri kavramı ve grup teorisinin molekül orbital modelinde nasıl uygulandığı örneklerle verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bisbenzotetrasiklo[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraen, DFT Metotları, Modern Atom Modeli, Atomik Orbital, Molekül Orbitalleri, Molekül Orbital Teorisi

SUMMARY

Atomic and Molecular Orbitals

In this work, the mechanism and stereochemistry of electrophilic addition of chlorine to Bisbenzotetracyclo[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraene(BBTT) molecule have been investigated by the methods of quantum chemistry. The structure of the BBTT molecule, the pyramidalizations of its double bonds, the structure and stability of the cationic intermediates of the addition reaction of chlorine to BBTT, the solvent effects to this reaction, the direction of addition reaction and the stereochemistry of the products have been investigated by DFT Methods.

Besides it was briefly mentioned how scientists had broken down thousands of years of traditional ideas regarding the structure of matter, theories were put forward to explain its structure after they had experimentally proved atoms were exact materials of matter.

The Modern Atomic Theory and Atomic Orbitals concept which came with this new view, was much more detailed in their explanation. The topic of characteristics of wave functions which are used to explain electron movements was also given in detail. In addition to this, clarification of electron structures of elements was also covered.

The Molecular Orbital Theory states that chemical bonds cause the making up of molecules, these are actually overlapped atomic orbitals. Detailed is an explanation how to clarify Molecular Orbitals of simple molecules by using simple graph method. Examples were given how to apply symmetry and group theory on molecular orbitals theory in order to clarify bondings of more complex compounds.

Key Words: DFT Calculations, Bisbenzotetracyclo[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraene, The Modern Atomic Theory, Atomic Orbitals, The Molecular Orbital Theory, Molecular Orbitals

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Thomson atom modelini temsil eden üzümlü kek modeli.....	4
Şekil 2. Rutherford modelini temsil eden gezegen modeli	5
Şekil 3. Elektronun çekirdeğin çevresinde belirli dairesel yörüngelerde dolandığını temsil eden model.....	6
Şekil 4. a) Bohr yörüngelerinin çekirdekten uzaklıkları b)yörüngelerin enerjileriyle spektrumdaki çizgiler arasındaki ilişki	12
Şekil 5. Elektronun momentumunun ve konumunun gözlenmesindeki belirsizlik A) Uzun dalga boyulu (düşük enerjili) ışının kullanıldığı durum B) Kısa dalga boyulu (yüksek enerjili) ışının kullanıldığı durum	14
Şekil 6. Uzaydaki bir P noktası için küresel polar koordinatlar ve bulunabileceği hacim elemanı	22
Şekil 7. Hidrojen atomuna ait 1s orbitalinin radyal fonksiyonu ve radyal yoğunluğunun çekirdekten uzaklıkla (a_0) değişimi	27
Şekil 8. s, p ve d orbitalleri için radyal fonksiyonlar	28
Şekil 9. Küre katmanlarının merkeze olan uzaklıkla değişimi	28
Şekil 10. s,p d Orbitalleri için radyal olasılık fonksiyonları	30
Şekil 11. Bazı atom orbitallerinin elektron yoğunluk yüzeyleri	33
Şekil 12. s, p ve d orbitallerinin şekilleri	35
Şekil 13. (a) ve (b) hidrojen benzeri atomların 1s ve 2s atomik orbitallerinin elektron yoğunlukları ile temsil edilmesi, (c) bir s orbitalinin sınır yüzeyi.....	37
Şekil 14. a) p_z orbitalinin açısız kısmının xz düzlemindeki kesiti b) p_z orbitalinin açısız kısmının elektronun bulunma olasılığına katkısı.....	38
Şekil 15. d orbitalleri	40
Şekil 16. Helyum atomunda elektrostatik etkileşimin temsili olarak gösterilmesi	41
Şekil 17. Elementlerin elektron dizilişlerinde izlenen orbitallerin enerji sırası.....	43
Şekil 18. Periyotlar çizelgesi ile elementlerin elektron dizilişleri arasındaki ilişki.....	46
Şekil 19. Hidrojenin 1s orbitallerinin oluşturduğu molekül orbitalleri	49
Şekil 20. p Orbitallerinden oluşan molekül orbitalleri	51
Şekil 21. Enerji uyumu ve molekül orbital oluşumu	52
Şekil 22. İlk on element için molekül orbitalleri	54
Şekil 23. Molekül orbitalleri arasındaki etkileşim.....	55
Şekil 24. İkinci periyottaki aynı çekirdekli iki atomlu moleküllerin enerji seviyeleri	59

Şekil 25. Azot'un fotoelektron spektrumu.....	63
Şekil 26. Oksijen'in fotoelektron spektrumu.....	63
Şekil 27. Aynı çekirdekli iki atomlu moleküller için ilinti diyagramı.....	64
Şekil 28. d orbitallerinden oluşan bazı molekül orbitalleri.....	66
Şekil 29. Net örtüşmenin sıfır olduğu duruma örnekler	67
Şekil 30. Değerlik orbital potansiyel enerjileri.....	68
Şekil 31. CO molekülünün MO diyagramı ve fotoelektron spektrumu.....	71
Şekil 32. LiF'ün yaklaşık molekül orbitalleri.....	73
Şekil 33. FHF ⁻ iyonunda florun grup orbitalleri ve bunların hidrojenin 1s orbitali ile etkileşimi	75
Şekil 34. FHF ⁻ iyonunun MO diyagramı	76
Şekil 35. CO ₂ deki grup orbitallerinin simetrisi	77
Şekil 36. D _{2h} nokta grubunda karbon atom orbitallerinin simetrisi	78
Şekil 37. CO ₂ için 1 ve 2 numaralı grup orbitalleri	78
Şekil 38. CO ₂ için 3 ve 4 numaralı grup orbitalleri	79
Şekil 39. Karbon ve oksijenin değerlik orbital potansiyel enerjileri	79
Şekil 40. CO ₂ için 5 ve 6 numaralı grup orbitalleri	80
Şekil 41. CO ₂ için 7 ve 8 numaralı grup orbitalleri	80
Şekil 42. CO ₂ molekülünün molekül orbital enerji diyagramı	81
Şekil 43. Su molekülündeki atom ve grup orbitallerinin simetrisi	85
Şekil 44. H ₂ O molekül orbitalleri	88
Şekil 45. Amonyakın molekül orbitalleri	90
Şekil 46. NH ₃ 'ün molekül orbitalleri.....	92
Şekil 47. BF ₃ molekülünün grup orbitalleri.....	94
Şekil 48. BF ₃ 'ün molekül orbitalleri.....	95
Şekil 49. Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çifte bağların şematik görünümü ve Newman izdüşümleri.....	97
Şekil 50. Norbornedien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien moleküllerinde çifte bağın Piramitleşmesi	98
Şekil 51. Klor'un BBTT molekülüne katılma reaksiyonunun mekanizması	104
Şekil 52. Katyonların B3LYP/6-311G(d) metodu ile optimize edilmiş geometrileri	107
Şekil 53. Ürünlerin B3LYP/6-311G(d) metodu ile optimize edilmiş geometrileri	109
Şekil 54. BBTT-Cl ₂ sisteminin enerji diyagramı.....	111

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Hidrojen atomunda gözlenen seriler	9
Tablo 2. ℓ ve m_ℓ kuantum sayılarına bağlı olarak alt kabuklardaki atom orbitalleri	25
Tablo 3. Hidrojen atomu radyal dalga fonksiyonları	26
Tablo 4. Hidrojen atomu dalga fonksiyonları: açısal çarpanlar	31
Tablo 5. p orbitallerinin açısal kısmı	38
Tablo 6. Oksijen molekülü ile iyonik türlerinin bağ uzunlukları ile bağ dereceleri	60
Tablo 7. Değerlik orbital potansiyel enerjileri	68
Tablo 8. Sudaki hidrojen atomlarına ait C_{2v} simetri işlemlerinin temsilleri ve C_{2v} karakter tablosu	84
Tablo 9. Su molekülünde indirgenebilir temsil ($\Gamma = A_1 + B_1$)	85
Tablo 10. Suyun molekül orbitalleri.....	86
Tablo 11. Amonyaktaki atom orbitalleri için C_{3v} karakter çizelgesi ve indirgenebilir temsil.....	89
Tablo 12. BBTT molekülünün hesaplanmış çifte bağ uzunluğu (Å), mesafe (Å) ve yönelme açısı (derece) ve piramitleşme parametreleri (derece)	106
Tablo 13. Katyonların hesaplanmış bağlı enerjileri.....	107
Tablo 14. Ürünlerin hesaplanmış bağlı enerjileri	109

SEMBOLLER DİZİNİ

BBTT	: Bisbenzotetrasiklo [6.2.2.2 ^{3,6} .0 ^{2,7}] tetradeca-4,9,11,13-tetraen
B3LYP	: Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyonu teorisi ile Lee-Yang-Parr yoğunluk korelasyon fonksiyonu karma metodu
CT	:Yük Transfer
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LCOA	: Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
LYP	: Lee-Yang-Parr yoğunluk korelasyon fonksiyonu
MO	: Molekül Orbitali
SALC	: Simetri Uyumlu Doğrusal Bileşimler
VSPER	: Değerlik Kabuğu Elektron Çifti İtmesi Kuramı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Elektron, atomun temel parçacıklarından biridir. Maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyük ölçüde elektron yapılarına bağlıdır. Moleküllerin oluşmasını sağlayan kimyasal bağlar, elektronlar sayesinde kurulur. Kimyasal reaksiyonlar da yine elektronların alışverişi ile gerçekleşir. O nedenle elektron, madde biliminin en çok ilgilendiği temel parçacıklarından biridir. Bu çok önemli temel parçacık, atom çekirdeği çevresinde sürekli olarak dönüş hareketi içerisinde. Bu yüzden elektronun bulunduğu sabit bir yerden bahsedilmesi mümkün değildir. Sadece ve sadece bulunma olasılığının yüksek olduğu yerlerden söz edilebilir. İşte bu, elektronun bulunma olasılığının en yüksek olduğu yerlere orbital adı verilir.

Orbital; atomun çekirdeği çevresinde dönmekte olan elektronun, bulunma olasılıklarının toplamı olan bir bölge, bir hacim veya bir uzay parçası olarak tanımlanır. Daha kısa bir ifade ile orbital; atom çekirdeği etrafındaki elektronun bulutudur.

Bilim adamları, elektronun, atomun yapısında var olduğuna emin olduktan sonra, bu parçacığı atom bünyesinde doğru yere koyabilmek için oldukça büyük çaba sarf etmişlerdir. Bu yolda çeşitli modeller önermişlerdir. Bu modelleri, geliştirdikleri yeni teknikler sayesinde elde ettikleri deneysel sonuçlarla doğrulamaya çalışmışlar ve sonunda günümüzde geçerli olan modern atom modeline, yani Atomun Kuantum Modeli'ne varmışlardır. Elementlerin elektron yapıları günümüzde bu model ile açıklanabilmektedir.

1.1.1. Atom Kavramının Doğuşu ve Atom Modelleri

Maddelerin bölünemeyen küçük taneciklerden yapılmış olduğu düşüncesi milattan önceki yüzyıllara kadar uzanır. Dönemin ünlü filozoflarından Demokritos'a (M.Ö. 4.yy) göre bütün evren bölünemeyen atomlardan oluşmuştur ve sonsuz sayıdaki atomlar sonsuz boşlukta hareket halindedir. Atomların büyüklükleri, biçimleri ve kütleleri farklıdır. Atomlar yok edilemezler, sonradan yeniden yaratılamazlar. Hareketleri sırasında rastlantı

ile birleşirler ve böylece insan ruhuna ve zekasına varıncaya kadar her şeyi meydana getirirler.

Atom varsayımı maddenin yapısını açıklayabilmek için ileri sürülmüş bir düşüncedir. Ancak o dönemde madde yapısı ile ilgili farklı düşünceler de ortaya koyulmuştur. Bunlardan biri, Empedokles tarafından ortaya atılan dört temel element kuramıdır. Bu kuramın en önemli temsilcilerinden biri de Aristoteles'tir. Doğayı açıklamak amacı ile çok kapsamlı bir model ortaya koyan Aristoteles, Empedokles gibi bütün maddelerin hava, su, toprak, ateş gibi dört temel elementten oluştuğunu savunmuştur.

Demokritos ise bir maddenin sonsuza dek bölünmeyeceği ve o maddenin özelliklerini taşıyan çok küçük, bölünemez bir birimin var olması gerektiğini savunmuştur. Her madde için farklı olan bu değiştirilemez ve bölünemez birimleri *Atomos* olarak adlandırmıştır. Ancak Demokritos'un düşüncesi, zamanında yaşamış bulunan Platon (Eflatun) ve onun takipçisi olan Aristoteles tarafından reddedilmiştir. Aristoteles'in çok büyük bir filozof olması onun fikirlerine daha çok rağbet edilmesi sonucunu doğurmuştur. Demokritos'un atom varsayımı ise iki bin yıl kadar geri planda kalmış ve insanlık, bu süre içinde maddenin yapısını doğru olarak açıklayamamıştır.

18. yüzyıldan sonra bilimin gelişmesi ile yeniden atom varsayımına dönülmüş ve atomların Demokritos'un düşündüğü gibi olmasalar da gerçekten var oldukları sonucunu ortaya koymuştur.

Modern atom kuramının John Dalton tarafından geliştirildiği kabul edilir. Ama atom varsayım önce Fransız fizikçi Pierre Gassendi tarafından canlandırılmış, onun çalışmaları Issac Newton tarafından desteklenmiş ve kuramın temelleri, Mihail Lomonosov ve Antonie Lavoisier gibi bilim adamlarının katkıları ile atılmıştır. Dalton'un çalışmaları da bu temellerin üzerinde yükselmiştir.

Dalton tarafından 1808'de yayınlanan "Yeni Kimya Felsefesi Sistemi" [1] adlı kitabında, kendi yaptığı titiz deneylere ve maddenin korunumu yasası (Lomonosov, Lavoisier), sabit oranlar yasası, katlı oranlar yasası, gazların birleşen hacimleri yasası (Avogadro varsayımı) gibi genelleştirmelere dayanarak maddenin yapısı ile ilgili atom kuramını ortaya koymuştur. Bu kuramda da, elementler atom denilen küçük taneciklerden oluştuğu görüşü hakimdir. Fakat bu varsayım daha önceki atomlu madde kuramları gibi sadece düşünceye dayandırılmamıştır. Çok dikkatli bir şekilde yapılmış deneylerden önemli sonuçlar alınmış ve bu deney sonuçlarını açıklayabilmek, atomlu yapının düşünülmesini zorunlu kılmıştır. Yine de bu kuramın tüm kimyacılar tarafından kabul

görmesi uzun zaman almıştır. Örneğin; 1909 yılında Nobel ödülü almış Alman kimyacı Wilhelm Ostwald 1900'lü yılların başına kadar atomların varlığına inanmamıştır.

Dalton'un modelinin varsayımları şöyle özetlenebilir:

1. Elementler, atom denilen küçük ve bölünemeyen taneciklerden oluşmuştur. Belirli bir elementin bütün atomları özdeş özelliklere sahiptir. Farklı elementlerin atomlarının özellikleri de farklıdır [1].
2. Atomlar yok edilemez, yeniden yaratılamaz, değişikliğe uğratılamaz. Yalnızca birbirleri ile birleşerek veya yeniden düzenlenerek kimyasal tepkimeler verebilirler. Bu birleşmeler daima sabit tam sayılı oranlarda olur [1].
3. Bir bileşiğin kütlesi, birleşen elementlerin kütleleri toplamına eşittir [1].

Bugünkü bilgilerimize göre Dalton'un varsayımlarından bazıları yanlıştır. Buna rağmen o günün şartlarına göre Dalton'un kuramı, maddelerin atomlardan yapılmış olduğu gerçeğini ispatlayan çok önemli bir gelişmedir. Bilim adamları maddelerin atomlardan oluştuğuna ikna olduktan sonra, acaba maddenin bu en küçük birim nasıl bir yapıya sahiptir ve nelerden oluşmuştur sorularına cevap aramışlar ve gelişen deneysel teknikler ile atomun yapısını aydınlatmaya çalışmışlardır.

1.1.2. Atom Modellerinin Gelişim Süreci

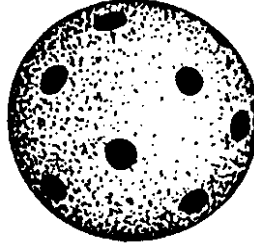
Atomların iç yapısı ile ilgili ilk ipuçlarını 1830'lu yıllarda yaptığı elektroliz deneyleri ile Faraday elde etmiştir. Faraday'ın elektroliz deneyleri, atomların ya bütünüyle elektrik yüklerinden yapılmış olduğunu ya da başka şeylerin yanında mutlaka elektrik yüklerinin de olması gerektiğini göstermiştir. O nedenle atomların iç yapılarını anlatmak için tasarlanacak modellerde, elektriğin en küçük birimi olan elektronlar mutlaka bulunması gerektiği gerçeğine varılmıştır.

1897'de J.J. Thomson'un gaz tüpünde elektrik boşalması ve katot ışınları ile ilgili çalışmaları sonucunda, elektronun e^-/m oranı hesaplandı [2]. 1913 yılında Milikan, yağ damlacığı deneyi ile elektronun yükünü $1,6022 \times 10^{-19}$ C olarak belirledi. Zaten e^-/m oranı bilinmekte idi ve e^- bulununca da elektronun kütlesi $9,1096 \times 10^{-31}$ kg/elektron olarak hesaplanmıştır. 1911' de Rudherford tarafından atomun kütlelerinin hemen tamamının artı yüklü bir merkezde (çekirdekte) toplandığını ve negatif yüklü elektronların bu çekirdeğin etrafında olduğunu ispatlanmıştır.

Tüm bu gerçekler, bilim adamlarını atomun yapısı ile ilgili modeller düşünmeye sevk etmiş ve özellikle en önemli zorluk, elektronu doğru yere koymak olmuştur.

1.1.2.1. Thomson Modeli

J.J. Thomson, 1904 yılında atomların eksi ve artı yüklü birimlerden oluştuğu, eksi yüklü birimlerin kütesinin, artı yüklü birimlerin kütesinin yanında çok küçük olduğu gerçeğinden yola çıkarak bir atom modeli önermiştir. Bu modele göre, atomun asıl büyük kütesi, her yana düzgün olarak dağılmış pozitif elektrikle yüklü 0,1nm çaplı bir kürede toplanmıştır. Artı yükü nötralleştirecek sayıda elektron ise, en kararlı elektrostatik yapıyı verecek şekilde artı yüklü gövdenin içine dağılmıştır. Atomu, bir üzümlü keke benzetilecek olursa, artı yüklü küre kekin tamamını, üzümler ise elektronları temsil eder. Thomson'un modelini temsil eden bir gösterim Şekil 1'de görülmektedir.



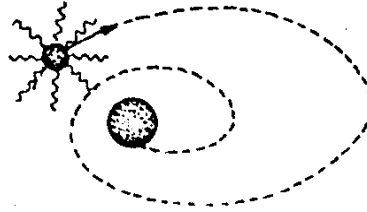
Şekil 1. Thomson atom modelini temsil eden üzümlü kek modeli [3]

1.1.2.2. Rutherford Modeli

Rutherford, Thomson'un modelini doğrulamak amacı ile yaptığı deneyin sonucu Thomson modelinin yanlış olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Eğer Thomson modeli doğru olsaydı, altın levhaya gönderilen α taneciklerinin hepsi karşıya geçmesi gerekirdi. Ancak α taneciklerinin büyük bir kısmı geçmesine karşın bazıları ise gerisin geri dönmüştür. Bu sonuç, Thomson modelinin sonunu getirmiş ve Rutherford kendi modelini açıklamıştır. Rutherford'a göre atom, neredeyse bütün kütesini merkezde toplayan artı yüklü bir çekirdeğe sahiptir ve elektronlar, tıpkı gezegenlerin güneş etrafında döndüğü gibi çekirdeğin çevresinde dönmektedir. Bu yüzden Rutherford modeline gezegen modeli de denmektedir.

Rutherford ayrıca atomun yapısının çok büyük bir kısmının boşluktan ibaret olduğunu da ispatlamıştır. Çünkü gönderilen α taneciklerinin ancak yirmibinde biri geri dönmüş, diğerleri karşıya geçmiştir. Çekirdek ile karşılaşan bir α taneciği geri döndüğüne göre atomun kütlesi yirmibinde bir hacmini çekirdek işgal ederken, geri kalanı kocaman bir boşluktan ibarettir.

Rutherford'un modeli, açıklayamadığı bazı bilimsel gerçeklerden dolayı ancak iki sene geçerli kalabilmiştir. Modelde, elektronun, gezegenlerin güneşin etrafında döndüğü gibi çekirdeğin etrafında hızla döndüğü düşünülmüş ve bu hızlı dönüşün yarattığı merkez kaç kuvvetinin, artı yüklü çekirdek ile eksi yüklü elektron arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini dengelediği kabul edilmiştir. Ancak elektronlar, eksi yüklü tanecikler olduklarından, atoma elektrodinamik yasaları da uygulanabilmelidir. Bu yasalara göre; periyotlu hareket yapan bir elektrik yükünün, elektromanyetik ışınlar şeklinde enerji yayması gerekir ve dolayısıyla enerjisini giderek kaybetmelidir. Öyleyse, elektronlar da elektromanyetik ışınlar yayarak enerjilerini zamanla kaybetmeli, her dönüşte çekirdeği biraz daha yaklaşmalı ve en sonunda Şekil 2'de gösterildiği gibi çekirdeğin üzerine düşmelidir.

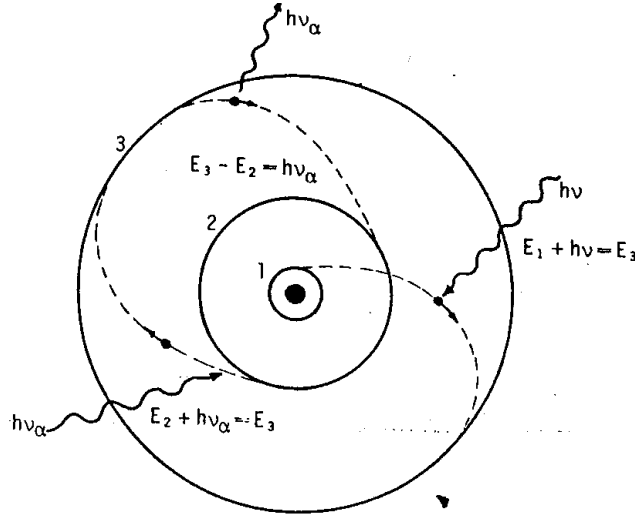


Şekil 2. Rutherford modelini temsil eden gezegen modeli [3]

Bu sonuca göre, atomlar saniyenin yüz milyonda biri kadar sürede yok olmalıdır. Atom yok olursa madde de olmayacağına göre evrenin yaratılışından günümüze kadar var olan maddenin varlığı, Rutherford'un teorisini çürütmektedir. Rutherford modelinin çıkmaza düştüğü bu durumun sebebi, modelin, güneş sistemindeki gezegenlerin hareketlerine benzetilerek klasik mekanik temellerine göre açıklanmaya çalışılmasıdır. Gezegenlerin hareketleri klasik mekanik yasaları ile açıklanabilir çünkü büyük sistemlerde hareket eden cisme eşlik eden dalganın dalga boyu çok küçüktür ve ihmal edilebilir. Sistem küçüldükçe hareketli cisme eşlik eden dalganın dalga boyu giderek büyür ve önem kazanmaya başlar. Üstelik elektron gibi çok küçük sistemlerde öylesine bir önem kazanır

ki, ihmal edilmesi çok büyük yanlışlıklara sebep olur. O nedenle atomun yapısını açıklayabilmek için, ihmalleri en aza indirgeyen kuantum mekaniği kullanılmalıdır.

Rutherford'un modeli ayrıca atomik spektrumların yorumlanmasında da başarılı olamamıştır. Çekirdeğin çevresinde dönen bir elektron enerjisini gitgide bitiriyorsa, bütün enerji değerlerine kesintisiz olarak sahip oluyor demektir. Öyleyse ışınım spektrumunun kesintisiz, yani sürekli bir spektrum olması beklenir. Oysa ışınım ve soğurma spektrumlarının sürekli değil de çizgi spektrumu olması, atomların ancak belirli dalga boylarındaki (belirli enerjiye sahip) ışınları yayabildiğini veya soğurabildiğini bunların arasına düşen ışınların hiçbir zaman yayılamadığını veya soğuramadığını anlaşılr. Bunun doğal sonucu olarak da elektronun ancak belirli enerji düzeylerinde bulunabileceğini, aradaki enerji farkını alıp vererek bir düzeyden başka bir düzeye geçebileceğini, fakat bu düzeyler arasında hiçbir zaman bulunamayacağını düşünülmelidir. Ayrıca bu belirli enerji düzeyinde dolanan elektronların, başka bir enerji düzeyine geçmedikleri sürece, klasik elektrodinamikten beklenenin tersine, bir ışınım yapmadıklarını varsaymak zorundayız.



Şekil 3. Elektronun çekirdeğin çevresinde belirli dairesel yörüngelerde dolandığını temsil eden model [3]

Böyle bir model taslağı Şekil 3'de gösterilmiştir. En basit atom olan hidrojen atomunu temsil eden bu modelde, elektron, çekirdeğin çevresinde bulunan ve enerji düzeyleri kesinlikle belli olan yörüngelerden herhangi biri üzerinde dolanmaktadır. Belli bir yörünge üzerinde dolanmakta olan elektron hiçbir şekilde ışınım yapmaz. Daha düşük enerji düzeyindeki bir yörüngeye geçerse aradaki enerji farkının ışınlar şeklinde yayar.

Benzer düşünce ile dışarıdan enerji aldığı takdirde daha yüksek enerjili bir yörüngeye geçer ve orada dolanmaya başlar.

1.1.2.3. Spektroskopik Verilerin Kullanılması

Madde ile ışının etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopik deneyler sayesinde maddeyi oluşturan tanecikler hakkında çok önemli bilgiler elde edilmiştir.

1.1.2.3.1. Işık ile Madde Etkileşimi

Işımanın tüm frekanslarını kapsayan elektromanyetik ışınım dizisine elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik spektrum dalga boylarına veya frekanslarına göre çeşitli bölgelere ayrılır. Bunlar; γ ışını, x ışını, uv ışını, görünür bölge ışını, infrared ışını, mikrodalga ışını ve radyo dalgaları gibi değişik bölgelerdeki elektromanyetik ışınlardır ve madde ile değişik şekillerde etkileşirler. Bu farklı enerjilere sahip ışınlarla etkileşen madde bunların her birine farklı tepkiler verir ve bu da maddenin özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olur. Örneğin; uv ve görünür bölge ışınları atomun dış tabaka elektronlarına etki edebilirken, daha güçlü olan x ışınları daha içlere sokularak iç tabaka elektronlarına etki edebilir. IR ışınları molekülün bağlarında titreşimlere sebep olurken daha zayıf olan mikrodalga ve radyo dalgaları molekülün dönüş yapmasına neden olurlar.

Sürekli spektrum verebilecek beyaz ışık, bir gazdan geçirildikten sonra bir prizmada kırılması ile elde edilen spektrumda belirli frekanslarında siyah çizgiler görülür. Bu siyah çizgilerin yeri ve sayısı, ışığın içinden geçtiği maddenin cinsine göre değişir ve maddenin tanınmasına yardımcı olur. Tıpkı insanları birbirinden ayıran parmak izleri gibi bu spektrumlar her molekül için karakteristiktir. Çizginin spektrumdaki yeri veya dalga boyu belirli bir enerjiye karşılıktır. Spektrumdaki bu siyah çizgilere karşılık gelen ışık enerjisi madde tarafından soğurulmuştur. Spektrumun belirli bölgelerinde siyah çizgilerin görülmesi, maddenin ancak belirli enerjideki ışınları soğurduğunu göstermektedir. Böyle spektrumlara soğurma spektrumu adı verilir.

Spektrumu incelenecek gaz ışık verecek sıcaklığa kadar kızdırılır ve gazın verdiği ışık prizmadan geçirilirse, siyah çizgilere karşılık gelen dalga boylarında renkli çizgiler görülür. O halde kızdırılmış gaz kendisine özgü renklerde ışık yaymaktadır. Böyle spektrumlara da Işıma Spektrumu adı verilir.

1.1.2.3.2. Hidrojen Atomu Spektrumu

Soğurma ve ışıma spektrumlarındaki çizgilerin her maddeye özgün olması, bilim adamlarının ilgisini çekmiş, fakat bu alandaki gelişmeler, spektrumu gözlemek için kullanılan araçların gelişimine bağlı kalmıştır. Bu nedenle incelenen ilk bölge, görünen ışık bölgesi olmuştur. Balmer 1885 yılında, Hidrojen atomunun spektrumundaki çizgiler arası uzaklıkların büyük dalga boyundan küçük dalga boyuna gidildikçe düzenli bir şekilde küçüldüğünü gözlemleyerek ve bu küçülmenin çizgilerin dalga boyunun bir fonksiyonu olduğunu bildirmiştir. Bu önemli gözlemi izleyen yıllarda, düzenliliğin dalga boyu yerine dalga sayısının bir fonksiyonu olarak gösterilmesinin daha uygun olacağı düşünülmüş ve Rydberg, 109737 cm^{-1} olarak hesapladığı ve kendi adı ile bilinen bir sabit (R) kullanarak bir bağıntı önermiştir. Hidrojen atomu spektrumundaki çizgilerin dalga boyları Rydberg'in bağıntısı ile bütünüyle uyum içindedir.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1.1)$$

Bağıntıda iki terim görülmektedir. Bu terimlerin, elektronların enerjileri ile ilgili olduğu ancak daha sonradan Niels Bohr tarafından bulunmuştur. Rydberg bu bağıntıdaki terimlerin anlamını açıklayamamış, ancak ilk terimin sabit, ikinci terimin ise değişken olduğunu söyleyebilmekle yetinmiştir. Hidrojen atomunun görünür bölge spektrumunda görülen ve dalga sayısının artması ile sıkılaştıran çizgilere Balmer'in onuruna Balmer Serisi adı verilmiştir. Daha sonra aynı düzenliliğin mor ötesi ve kırmızı ötesi bölgelerdeki çizgiler için de geçerli olduğu görülmüş ve sırası ile Lyman, Paschen, Brackett ve Pfund serileri bulunmuştur.

Tablo 1'de hidrojen atomunun spektrumunda görülen seriler ve bunlara ait n_1 ve n_2 sayıları liste halinde verilmektedir. Tablo 1'deki spektrum bölgeleri ile n_1 ve n_2 sayıları arasında görülen bu ilişki yalnızca hidrojen atomu için geçerlidir. Hidrojen atomunun spektrumundaki geçişler Şekil 4(b)'de görülmektedir.

Tablo 1. Hidrojen atomunda gözlenen seriler [4]

Seri	n_1	n_2	Bölge
Lyman	1	2,3,4,...	Mor ötesi
Balmer	2	3,4,5,...	Görünür bölge
Paschen	3	4,5,6,...	Kırmızı ötesi
Brackett	4	5,6,7,...	Kırmızı ötesi
Pfund	5	6,7,8,...	Kırmızı ötesi

1.1.2.4. Bohr Atom Modeli

Rutherford'un modeli, elektronların hareketinin klasik mekanik ilkelerine göre açıklanmaya çalışılmasının getirdiği anlamsız sonuca, hidrojen atomunun spektrumundaki sürekli olmayan çizgileri açıklayamaması da eklenince bu modelin gerçeği yansıtmadığı sonucuna varıldı. Niels Bohr, kendi modelinde atomda çekirdek ile çevresinde dönen elektronların var olduğu ve elektronların çekirdek üzerine düşmediği gerçeğinden yola çıkarak şu varsayımları ileri sürmüştür:

1. Bir atomda bulunan her elektron, çekirdekten ancak belirli uzaklıklarda bulunan dairesel yörüngelerde bulunabilir. Bu yörüngelerden her biri belirli enerjilere sahiptir. Bu yörüngeler enerji düzeyi veya kabuk olarak adlandırılır.
2. Yüksek enerji düzeyinde bulunan bir elektron düşük enerji düzeyine inerse aradaki enerji farkına eşit enerjide ışın yayar.

$$\Delta E = E_y - E_d = h\nu \quad (1.2)$$

3. Çekirdek çevresinde dairesel yörüngelerde hareket eden elektronların açısal momentumu ancak belirli değerler alabilir. Bu değerler Plank sabiti ile tanımlanır.

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.3)$$

Burada m ; elektronun kütlesi v ; elektronun hızı, r ; yörüngenin yarıçapı, h ; Planck sabiti, n ; 1, 2, 3...gibi tam sayılardır.

Açısal momentumun ancak belirli değerler alabileceğini gösteren n sayısı, kuantum sayısı olarak bilinir.

1.1.2.4.1. Bohr Yörüngelerinin Yarıçapı

Bohr modelini kullanarak ancak H, He⁺, Li⁺², Be⁺³ gibi tek elektronlu atom veya iyonlar incelenebilir. Belirli bir yörüngeyi izleyerek hareket etmekte olan bir elektron iki kuvvetin etkisi altındadır. Biri çekirdeğin uyguladığı elektrostatik çekim kuvveti, diğeri ise dönmeden kaynaklanan merkezkaç kuvvetidir. Elektron aynı yörüngeyi sürekli olarak izlediğine göre bu iki kuvvet birbirine eşit olmalıdır.

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.4)$$

Burada e elektronun yükü, Ze ise atom numarası Z olan çekirdeğin yüküdür. Denklem r 'ye göre çözüldüğünde;

$$r = \frac{Ze^2}{mv^2} \quad (1.5)$$

bağıntısı elde edilir. (1.3) bağıntısından, v hızı çekilip (1.5) bağıntısında yerine konulursa;

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mZe^2} \quad (1.6)$$

bağıntısı elde edilir ki, bu bağıntı yörünge yarıçapını verir.

Görüldüğü gibi yörünge yarıçapı kuantum sayısının karesi ile doğru orantılıdır. Hidrojenin 1s orbitalinin baş kuantum sayısı, $n=1$, ve atom numarası, $Z=1$, olduğundan bu değerler yukarıdaki formülde yerine konulduğunda ve geri kalan sabitler de yerine yazıldığında, a_0 ile gösterilen, hidrojen atomunun birinci yörüngesinin yarıçapı 52,9 pm olarak hesaplanır. Hidrojenin birinci yörüngesinin yarıçapı, Bohr Yarıçapı olarak bilinir.

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (1.7)$$

$$a_0 = \frac{(6,62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s})^2}{4\pi^2 9,1 \times 10^{-28} \text{ g} (4,8 \times 10^{-10} \text{ esyb})^2} \Rightarrow a_0 = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0,529 \overset{\circ}{\text{A}} = 52,9 \text{ pm}$$

1.1.2.4.2. Bohr Yörüngelerinin Enerjileri

Dairesel yörünge izleyen elektronun, çekirdeğe olan uzaklıkla değişen bir potansiyel enerjisi ve hızı ile değişen kinetik enerjisi vardır. Bunun anlamı elektronun n yörüngesinde dolarken sahip olduğu enerji bu iki enerjinin toplamıdır.

$$E_n = KE + PE = \frac{1}{2} m v^2 + \left(- \frac{Z e^2}{r} \right) \quad (1.8)$$

(1.4) bağıntısından $m v^2$ çekilip (1.8)' de yerine yazılırsa;

$$E_n = - \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r} \quad (1.9)$$

bağıntısı elde edilir.

Bu denklemde, elektronun toplam enerjisinin, potansiyel enerjisinin yarısına eşit olduğu görülmektedir. Bohr yarıçapı $0,529 \overset{\circ}{\text{A}}$ gibi sabit bir değer olduğundan bütün yörüngelerin enerji değerleri hesaplanabilir. (1.6) eşitliğindeki r değeri, (1.9) denklemine yerine yazılırsa bu enerjinin joule cinsinden değerini veren bağıntı

$$E_n = - \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{n^2 a_0} = -2,179 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} \quad (1.10)$$

olarak elde edilir. Elektron enerjisinin sayısal değeri n'in karesi ile ters orantılı olduğundan, elektron çekirdekten uzaklaşırsa enerjisinin artacağı açıkça görülmektedir. Elektron bir

enerji düzeyinden diğerine geçerse enerji soğurulur veya yayılır. Soğurulan veya yayılan bu enerji iki düzey arasındaki farka (n_1 ve n_2 düzeyleri) eşittir.

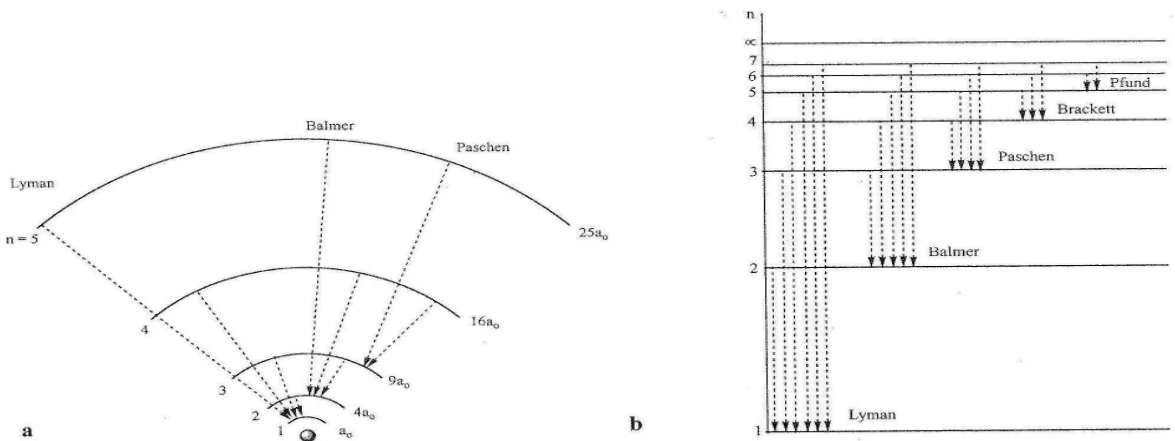
$$h\nu = \Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = -2,179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1.11)$$

dalga sayısı cinsinden bu yazılacak olursa (1.12) denklemi ve c ve h değerleri de yerine konulursa (1.13) de görülen formül elde edilir.

$$\bar{\nu} = -\frac{2,179 \times 10^{-18}}{ch} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.12)$$

$$\bar{\nu} = 109737 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.13)$$

Bu sonuç, deneysel bulgularla elde edilen Raydberg eşitliğinin aynısıdır. Böylece Bohr modelinin hidrojen atomu spektrumunu açıklayabildiği görülmektedir. Şekil 4'de hidrojen atomu spektrumunda gözlenen serilerin Bohr modeline göre oluşum nedenleri görülmektedir.



Şekil 4. a) Bohr yörüngelerinin çekirdekten uzaklıkları b)yörüngelerin enerjileriyle spektrumdaki çizgiler arasındaki ilişki [4]

Bohr modeli hidrojen ve benzeri tek elektronlu iyonların spektrumlarını açıklayabilmesine karşın çok elektronlu atomların spektrumlarını açıklamada yetersiz

kalmıştır. Çünkü çok elektronlu sistemlerin spektrumlarında Bohr'un ön gördüğü yerlerde oluşan çizgilerin her birinde yarımalar gözlenmiştir. Bohr, bu yarımaları açıklayabilmek için elektronun, doğrusal yörüngelere ek olarak eliptik yörüngelerde de hareket edebileceğini öne sürerek modelini geliştirmeye çalışmış ancak bu da modelin yetersizliklerini gidermeye yetmemiştir.

1.2. Atomun Kuantum Modeli ve Atomik Orbitaler

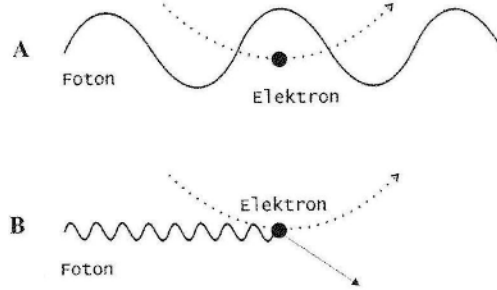
Bugünkü atom kuramına göre elektronlar Bohr modelinde söylendiği gibi belirli yörüngelerde dolaşmamaktadır. Böyle bir sonuca varılmasının temel nedeni, elektron gibi çok küçük parçacıkların hareketlerinin açıklanabilmesindeki güçlülüdür. Büyük cisimlerin hareketlerini açıklayabilen klasik mekanik, küçük cisimlerin hareketlerini açıklamakta karşılaştığı bu güçlük bilim adamlarının daha farklı açıdan düşünmeye sevk etmiş, bu da kuantum mekaniğinin doğmasını sağlamıştır. Bu yönde en büyük katkılar, Heisenberg'in belirsizlik prensibi [5], De Broglie dalga boyu [5] ve Schrödinger denklemidir [6].

1.2.1. Heisenberg'in Belirsizlik Prensibi

Elektronun konumunun ve hızının aynı anda hesaplanması Heisenberg'in 1927 de önerdiği belirsizlik prensibine aykırıdır. Bu prensibi göre; "Elektron gibi çok küçük parçacıkların konumlarının belirlenmesine çalışıldığında hızlarında, hızlarının belirlenmeye çalışıldığında konumlarında bir belirsizlik vardır" [5, 6].

Örneğin bir elektronun yörüngesinde hareketini izlemeye çalışan bir gözlemci her şeyden önce onu görmek veya varlığından haberdar olmak için onunla iletişim kurmak zorundadır. Gözlemcinin elektronla iletişim kuracağı araç, ışıktır. Işık çeşitli dalga boylarında olabileceğine göre gözlemci elektronun büyüklüğüne uygun bir dalga boyu seçmelidir. Gözlemci elektronun çapından çok daha büyük dalga boyuna sahip ışın gönderirse, ışın elektrona çarpmadan gidebilir ve bu durumda elektronun konumunun belirlenmesinde $\lambda/2$ kadar belirsizlik olur. Eğer gözlemci ışığın elektrona çarpmasını istiyorsa, küçük dalga boylu bir ışın göndermelidir. Bu kez konum kesin olarak belirlenebilir ancak küçük dalga boylu ışının frekansı yüksek olduğundan enerjisi ($h\nu$) de yüksektir ve elektrona çarpıtığında onu hızlandırır. Bu da elektronun hızında bir belirsizlik

yaratır. Gözlemci böylece ışıkla etkilemiş ve değişikliğe uğramış bir elektronu incelemiştir.



Şekil 5. Elektronun momentumunun ve konumunun gözlenmesindeki belirsizlik A) Uzun dalga boylu (düşük enerjili) ışının kullanıldığı durum B) Kısa dalga boylu (yüksek enerjili) ışının kullanıldığı durum [4]

Bu durumda şöyle bir sonuca varılır. Elektronun konumunun belirlenmesine çalışıldığında hızında, hızının belirlenmesine çalışıldığında konumunda bir belirsizlik vardır. Belirsizliğin sayısal değeri Planck sabitiyle tanımlanır ve Heisenberg'e göre hareket etmekte olan bir taneciğin momentumundaki belirsizlik ΔP veya $\Delta(mv)$ ile konumundaki belirsizliğin ΔX çarpımını $h/2\pi$ den küçük olamaz [5, 6].

$$\Delta P \cdot \Delta X \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.14)$$

Elektronun konumu ve hızının aynı anda belirlenemeyeceği gerçeği, Bohr'un belirli yörüngeler varsayımını geçersiz kılar. Sadece ve sadece elektronun bir bölgede bulunma olasılığından söz edilebilir. Elektronun çekirdek çevresindeki bazı bölgelerde bulunabilme olasılığı yüksek iken, bazı bölgelerde bu olasılık düşük olabilir.

1.2.2. De Broglie Dalga Boyu

Işığın foton modeli, elektromanyetik dalgaların tanecik özelliği gösterdiği varsayımı ile önerilmiştir. 1924'de De Broglie ışığın bu dalga-tanecik ikili karakterini aşağıdaki şekilde birleştirerek;

$$E = mc^2 \quad E = h\nu$$

$$mc^2 = h\nu \Rightarrow mc^2 = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc} \quad (1.15)$$

denklemini önermiştir. Burada hareket eden tanecik foton olduğundan c ; fotonun hızı yani ışık hızıdır.

De Broglie aynı özelliğin, hareketli bir gaz molekülünde, bir futbol topunda hatta koşmakta olan bir insanda bile olduğunu, kısaca hareket eden herhangi bir maddeye bir madde dalgasının eşlik edeceğini öne sürerek (1.15)'deki ifadeyi aşağıdaki şekilde genelleştirerek De Broglie dalga boyu olarak bilinen denklemi elde etmiştir [5].

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.16)$$

Burada m , hareket eden cismin kütlesi, v ise hızıdır. Bu bağıntı ile hesaplanan dalga boyuna De Broglie dalga boyu denir. Bağıntıdan da görüleceği gibi cismin kütlesi arttıkça (m arttıkça) dalga boyu giderek küçülür. Dalga boyunun önemini yitirdiği büyük cisimler, dalga boyunun ihmal edildiği klasik mekanik yasaları ile açıklanabilir. Ancak cisim elektron gibi küçük bir cisim ise ona eşlik eden dalganın dalga boyunun ihmal edilmesi çok büyük hatalara sebep olur. Bu yüzden büyük cisimlerin hareketini açıklayabilen klasik mekanik yerini Kuantum mekaniğine bırakır.

Klasik mekanikteki en önemli bağıntılardan biri $F = ma$ 'dır. Burada F ; kuvvet, a ; ivme ve m ise taneciğin kütlesidir ve burada kütle sabittir. Einstein'in önerdiği $E = mc^2$ bağıntısındaki kütle sabit değildir ve enerjiye dönüşebilir. Özellikle küçük cisimlerin kütlelerindeki bu belirsizlik bilim adamlarını sıkıntıya sokar. Bu nedenle enerji, momentum gibi özelliklerin bulunmasında bazı matematiksel fonksiyonların kullanılmasının gerektiği düşünülmüş ve bu konuda başvurulan ilk kaynak klasik dalga mekaniği fonksiyonları olmuştur.

Dalga mekaniği fonksiyonlarının kullanılmasının temel sebebi, dalga karakteri taşıyan ışığın davranışlarının incelenmesinde dalga mekaniğinin kullanılmasıdır. Çünkü

elektron gibi küçük tanecikler de kırınım gibi ışığın davranışlarına benzer davranışlar göstermektedir.

Elektronun davranışını belirlemede kullanılan ψ (*psi*) fonksiyonu, bir dalga fonksiyonudur. ψ , uzayda bir elektron dalgasını tanımlar. Diğer bir ifade ile ψ , bir atom orbitalini tanımlar. ψ dalga fonksiyonu, esas itibarı ile genlik fonksiyonudur. Bu fonksiyonun karesi (ψ^2) elektronun bulunma olasılığını verir. Genlik ile bulunma olasılığı arasındaki ilişki şu şekildedir:

Dalga mekaniğine göre ışık şiddeti (I),

$$I = \frac{c}{4\pi} \cdot \psi^2 \quad (1.17)$$

bağıntısına göre ψ^2 ile orantılıdır. Burada I; ışık şiddeti, c; ışık hızıdır. Işık şiddeti I, aynı zamanda bir saniyede birim yüzeyden geçen foton sayısıdır. Kartezyen koordinatlara göre dz kalınlığındaki bir yüzeyin çok küçük bir dx.dy parçasından, çok küçük bir dt zaman aralığında geçen fotonların sayısı, ışık şiddetini verir. Diğer bir deyişle, ışık şiddeti küçük bir dt zaman aralığında hacim elemanından ($d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$) geçen fotonların sayısına eşittir. Bu durumda fotonların hacim elemanı içinde bulunma olasılığı ψ^2 ile orantılıdır.

1.2.3. Schrödinger Denklemi

Schrödinger denklemi, bir elektronun dalga özelliğini, konum, kütle, toplam enerji ve potansiyel enerji ile tanımlar [6]. Denklem, ψ dalga fonksiyonu üzerine kurulmuştur.

1926'da Schrödinger, çok küçük taneciklerin üç boyutlu uzaydaki hareketlerini tanımlamak üzere aşağıdaki denklemi önermiştir.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} (E - V)\psi = 0 \quad (1.18)$$

Basit harmonik hareket yapan bir taneciğin hareketi Schrödinger denklemi ile gösterilebilir, burada dalga boyu De Broglie dalga boyudur.

Bilindiği gibi titreşim hareketi, bir merkez çevresinde dönen bir noktanın koordinat eksenlerinden biri (z) üzerindeki izdüşümünün hareketi olarak düşünülebilir. Titreşim merkezinin titreşim eksenine dik doğrultuda ilerlemesi ile dalga hareketi oluşur.

ψ , bir genlik fonksiyonu (P noktasının z eksenindeki izdüşümü) olduğuna göre aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\psi = r \sin \theta = r \sin(2\pi vt) \quad (1.19)$$

Bilindiği gibi bir dalga, bir titreşime veya 2π radyanlık bir dönmeye karşılıktır. Frekans (ν), saniyedeki titreşim veya dalga sayısına karşılık olduğuna göre $\nu \cdot t$, t zamanındaki, dalga sayısını verir. Bir dalga 2π radyanlık açığa karşılık olduğuna göre $\theta = 2\pi \cdot \nu \cdot t$ olur. ν ; dalganın yayılma hızı, x ; birim zamanda alınan yol olduğuna göre;

$$\nu = \frac{x}{t} \quad \text{veya} \quad t = \frac{x}{\nu} \quad \text{olur. } t \text{ 'nin bu değeri (1.19) denkleminde yerine yazılırsa;}$$

$$\psi = r \sin\left(2\pi \cdot \nu \frac{x}{\nu}\right) \quad (1.20)$$

bağıntısı elde edilir. (1.20) denkleminin x ' e göre iki kez türevi alındığında;

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -r\left(2\pi \frac{\nu}{\nu}\right)^2 \sin\left(2\pi \nu \frac{x}{\nu}\right) \quad (1.21)$$

denklemini elde edilir. (1.20) ile (1.21) birleştirilip;

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2\nu^2}{\nu^2} \cdot \psi \quad \text{veya} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{\nu^2} \cdot \psi = 0 \quad (1.22)$$

denklemini yazılabilir. Hatırlanacağı gibi Einstein'in $E=mc^2$ ve Planck'ın $E = h\nu$ tanımlarından giderek bulunan $\nu = \frac{m \cdot \nu^2}{h}$ değeri, (1.22) denkleminde yerine yazılırsa;

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 m^2 \nu^2}{h^2} \cdot \psi = 0 \quad (1.23)$$

denklemini elde edilir.

$$\text{Toplam enerji } E = KE + PE = \frac{1}{2}mv^2 + V \text{ olduğundan } \frac{1}{2}mv^2 = E - V \text{ değeri, (1.23)}$$

denkleminde yerine yazılırsa;

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (1.24)$$

denklemini elde edilmiş olur ki, bu bağıntı bir boyutlu Schrödinger denklemidir.

1.2.4. Kuantum Modelinin Varsayımları

Seçilen dalga fonksiyonlarının incelenecek taneciğın gözlenebilen özelliklerinden birini verebilmesi için bazı koşulların taşınması gerekir.

1.2.4.1. Birinci Varsayım

İncelenmekte olan herhangi bir tanecik hakkındaki bütün bilgiler, bir dalga fonksiyonunun olan ψ içinde bulunur. ψ , yer ve zamana bağlı bir fonksiyondur. Kartezyen koordinatlar kullanılıyorsa $\psi(x, y, z, t)$ ile gösterilir. Taneciğın incelenmekte olan özelliği zamanla değişmiyorsa kullanılan fonksiyonda zaman bir değişken değildir. Böyle fonksiyonlara zamandan bağımsız $\psi(x, y, z)$ dalga fonksiyonu denir. Atomun kararlı halinin incelenmesinde zamandan bağımsız dalga fonksiyonları kullanılır. Olası fonksiyonlar arasından yalnız taneciğın özelliklerini belirleyecek fonksiyonlar seçilmelidir. Seçilen fonksiyonların fiziksel anlam taşıyabilmesi için şu koşullar sağlanmalıdır.

a) Fonksiyon ve türevi sürekli olmalıdır. Yani değişkenin her bir değeri için fonksiyon ve türevinin belirli bir değeri olmalıdır. Aksi takdirde değişkenin belirli bir değerinde taneciğın bu noktadaki özelliği belirsiz olur.

b) Değişkenin herhangi bir değerine karşılık fonksiyonun tek bir değeri olmalıdır. Aksi takdirde taneciğın aynı anda birden fazla yerde bulunması gibi anlamsız bir sonuca varılır.

1.2.4.2. İkinci Varsayım

Dalga fonksiyonunun karesi ψ^2 , taneciğin uzayda herhangi bir noktada bulunma olasılığını verir. Noktanın boyutları olmadığına göre bu tanımın bir anlam taşıyabilmesi için o noktada mümkün olan en küçük hacmin varlığının kabul edilmesi gerekir. Bu amaçla kabul edilen en küçük hacme hacim elemanı ($d\tau$) denir. Kartezyen koordinatları $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ dir. Taneciğin belirli bir noktadaki bir hacim elemanı içinde bulunma olasılığı:

$$\text{Olasılık} = \psi^2 d\tau \quad (1.25)$$

bağıntısı ile verilir. Taneciğin bulunma olasılığı sadece bir nokta için değil uzayın her yeri için verilmelidir. Bu bakımdan dalga fonksiyonu ψ , integrali alınabilecek şekilde seçilmelidir. Boşluğun her yeri denildiği zaman x, y, z konum koordinatlarının sonsuz olması hali de akla gelebilir. Uzaklığın sonsuz olması halinde, taneciğin hacim elemanı içinde bulunma olasılığı sıfır olmalıdır. Taneciğin uzayın belirli bir bölgesinde bulunması zorunluluğu, bunu gerekli kılmaktadır. Bu nedenle fonksiyon, sonsuzdaki bir nokta için sıfır olacak şekilde seçilmelidir.

$$\lim_{(x,y,z) \rightarrow \pm\infty} \psi(x,y,z) = 0 \quad (1.26)$$

koşulu sağlanmalıdır. Tanecik var olduğuna göre, uzayın herhangi bir bölgesinde bulunmalıdır. Bu durumda bütün uzay için olasılıkların toplamı, bütüne yani 1'e eşit olmalıdır. Matematiksel olarak bu ifade

$$\int \psi^2 d\tau = 1 \quad (\text{Normalizasyon şartı}) \quad (1.27)$$

bağıntısı ile verilir.

1.2.4.3. Üçüncü Varsayım

Taneciğin gözlenebilen her özelliği için bir operatör vardır. Operatör kendinden sonra gelecek fonksiyona hangi işlemin yapılacağını gösteren bir semboldür. Operatör, fiziksel anlam taşıyan ve gerçek olan sonuçlar vermelidir. Gerçek sonuçlar veren böyle operatörlere Hermitian operatörleri denir. Örneğin momentum operatörü \hat{P} , kinetik enerji operatörü \hat{T} ve toplam enerji operatörü \hat{H} 'dir.

$$\hat{P} = -i \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{d}{dx} \quad (1.28)$$

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \quad (1.29)$$

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (1.30)$$

Bu yaklaşımda klasik mekanikten çok farklı kavramlar vardır. Örneğin momentum hesabında konuma göre birinci türev, kinetik enerji hesabında ise konuma göre ikinci türev kullanılır. Klasik mekanikteki hıza, bu yaklaşımda yalnız başına anlam vermek güçtür. Hız, momentum bağıntısının içinde bulunur.

Toplam enerji operatörü \hat{H} (Hemiltonien) fonksiyonu uygulandığında, sistemin gözlenebilir bir özelliği olan toplam enerji (E) elde edilmelidir. Bu işlemde toplam enerji E, sabit bir değer olarak fonksiyonun kendisi $\psi(x)$ ile çarpılırsa çözümde kolaylık sağlanır. O halde;

$$\hat{H}\psi(x) = E \cdot \psi(x) \quad (1.31)$$

denklemini yazılabilir. Böyle fonksiyonlara, $\psi(x)$ öz fonksiyon, sabit değerlere (E) öz değer denir. $\hat{H}\psi(x)$ ifadesi $\psi(x)$ fonksiyonuna \hat{H} işleminin uygulanacağını gösterirken, $E\psi(x)$ ifadesinde $\psi(x)$ fonksiyonu E sabiti ile çarpılmaktadır. Yani, $E\psi(x)$ ifadesi $\psi(x)E$

şeklinde yazılabilir. Ancak, $\hat{H}\psi$ ifadesi $\psi\hat{H}$ şeklinde yazılamaz. Çünkü operatörler sağ tarafına yazılan fonksiyonlar üzerine işlem yaparlar. Dolayısıyla $\hat{H} = E$ şeklinde bir şey söz konusu değildir.

$$H = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (1.32)$$

İşlemcinin bu kısım elektronun kinetik enerjisini tanımlar.

İşlemcinin bu kısmı elektron ve çekirdek arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar. Kısaca V ile gösterilir.

Burada; h; Plank sabiti, m; taneciğin kütlesi E; sistemin toplam enerjisi e; elektronun yükü, $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r =$ çekirdeğe olan uzaklık, Z; Çekirdek yükü $4\pi\epsilon_0$; boşluğun elektrik geçirgenliğidir.

Denklem (1.31)'den hareketle bu işlemin dalga fonksiyonuna uygulanışı (1.33) denkleminde görüldüğü gibidir.

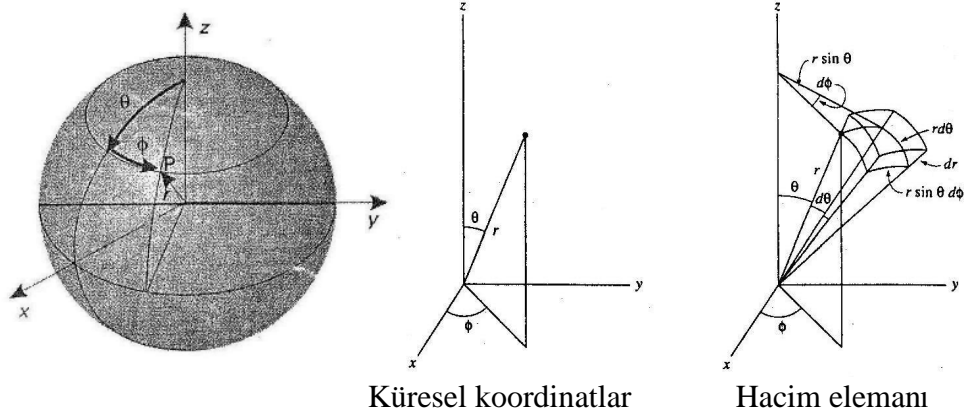
$$\left[-\frac{h^2}{8m\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (1.33)$$

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (1.34)$$

V potansiyel enerji, eksi yüklü elektron ile artı yüklü çekirdek arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanan enerjidir. Zıt yüklerin oluşturduğu çekim kuvvetlerinin, geleneksel olarak, negatif olduğu kabul edilir. Çekirdeğe yakın (r'nin küçük olduğu) bir elektron, çekirdek tarafından kuvvetle çekileceğine göre potansiyel enerjisi büyük olur. Çekirdekten uzak bir elektron daha zayıf bir kuvvetle çekileceğinden daha düşük bir potansiyel enerjiye sahiptir. Çekirdekten sonsuz uzaklıkta ($r = \infty$) bulunan bir elektronun, çekirdekle arasındaki çekim kuvveti sıfırdır, bu nedenle potansiyel enerjisi de sıfırdır.

1.2.5. Küresel Polar Koordinatlar

Potansiyel enerji çekirdeğin çekme kuvveti nedeniyle oluştuğundan ve bu çekme kuvveti uzaklığa bağlı olup yöne bağlı olmadığından sistem, merkezinde çekirdeğin bulunduğu bir küre olarak düşünülebilir. Bu nedenle uzayda her hangi bir noktanın konumunu kartezyen koordinatlar (x, y, z) yerine küresel polar koordinatlar (r, θ, ϕ) ile tanımlanması tercih edilir. Küresel polar koordinatlarda uzayda bir P noktasının konumunu tanımlamak için, başlangıç noktasına olan r uzaklığı ve Şekil 6'da gösterilen θ ve ϕ açıları olmak üzere üç değişken kullanılır.



Şekil 6. Uzaydaki bir P noktası için küresel polar koordinatlar ve bulunabileceği hacim elemanı [4, 7, 8]

θ , küresel koordinatı z eksenine olan açıdır ve 0 'dan π 'ye değişir. ϕ , x eksenine olan açıdır ve 0 'dan 2π 'ye değişir. (1.35)'deki bağıntılar kullanılarak küresel ve kartezyen koordinatlar birbirine dönüşülebilir.

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad (1.35)$$

1.2.6. Kuantum Sayıları ve Atomik Dalga Fonksiyonları

1.2.6.1. Kuantum Sayıları

Üç boyutlu Schrödinger denkleminin çözümünde üç kuantum sayısı vardır [6]. Denklemin kartezyen koordinatları (x, y, z) göre yazıldığında bu kuantum sayıları eşit ağırlıktadır. Küresel polar koordinatlara (r, θ, ϕ) göre yazıldığında ise kuantum sayılarının ağırlıkları ve toplam enerjiye katkıları birbirinden farklıdır.

1.2.6.1.1. Baş Kuantum Sayısı

n kuantum sayısı olarak bilinen baş kuantum sayısı, aslında bir atom orbitalinin tüm enerjisini belirlemeden sorumludur. Diğer kuantum sayılarının enerjiye katkıları daha azdır. Bu nedenle n kuantum sayısına baş kuantum sayısı denir. Baş kuantum sayısı çekirdekten olan uzaklıkla (r) ile ilgilidir.

1.2.6.1.2. Açısal Momentum Kuantum Sayısı

Enerjiye ikinci derecede katkıda olan kuantum sayısına açısal momentum kuantum sayısı denir ve ℓ ile gösterilir. ℓ , hem θ hem de ϕ açılara bağlıdır. ℓ kuantum sayısı, orbitalin açısal momentumunu yani orbitalin şeklini belirler.

1.2.6.1.3. Manyetik Kuantum Sayısı

Enerjiye üçüncü derecede katkısı olan kuantum sayısı ise manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılan m_ℓ 'dir. m_ℓ kuantum sayısı ϕ açısına bağlıdır. Açısal momentum vektörünün bir manyetik alanda yönelmesini ya da orbitalin uzaydaki konumunu belirler.

1.2.6.1.4. Spin Kuantum Sayısı

Enerjiye herhangi bir katkısı olmayan m_s kuantum sayısı, spin kuantum sayısı olarak adlandırılır. m_s kuantum sayısı sadece orbital içindeki elektronun spinini belirler.

Bütün bu ilişkiler göz önüne alındığında Schrödinger denkleminin çözümündeki dalga fonksiyonu

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (1.36)$$

şeklinde üç ayrı fonksiyonun çarpımı olarak gösterilir. Burada sadece merkezden uzaklığının fonksiyonu olan $R(r)$ ye dalga fonksiyonunun radyal kısmı, diğer iki fonksiyonun $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ çarpımına ise açısal kısım adı verilir.

Bu fonksiyonlar aynı zaman da kuantum sayılarının da fonksiyon olduğundan,

$$\psi(n, \ell, m_\ell) = R(n, \ell) \cdot \Theta(\ell, m_\ell) \cdot \Phi(m_\ell) \quad (1.37)$$

şeklinde yazılabilir.

Bir elektron için sözünü ettiğimiz üç kuantum sayısının (n, ℓ, m_ℓ) belirttiği ψ dalga fonksiyonuna orbital denir.

Baş kuantum sayısı $n=1,2,3...$ gibi tam sayı değerlerini alırken, açısal momentum kuantum sayısı $\ell=0,1,2,3,... (n-1)$ gibi değerler alır. Açısal momentum kuantum sayısının her farklı değeri için farklı orbital vardır. ℓ 'nin $0,1,2,3...$ değerleri için orbitaller sırasıyla s, p, d, f... harfleri ile gösterilirler. Manyetik kuantum sayısı, m_ℓ , açısal momentum kuantum sayısına bağlı olarak $m_\ell=-\ell...-2, -1, 0, 1, 2... +\ell$ değerlerini alabilir ve ℓ 'nin tanımladığı orbital türlerinin her birinde kaçar orbital bulunduğunu gösterir. ℓ 'nin tanımladığı bir değere karşılık $m_\ell, 2\ell+1$ sayıda değere sahiptir. $\ell=1$ iken $m_\ell=2+1=3$ dür. Bunlar $-1, 0, 1$ değerlerini alan üç farklı p orbitali (p_x, p_y, p_z) anlamına gelir.

Belirli bir n sayısına sahip orbitaller eş enerjilidir ve bir kabuk oluşturur. Bu kabuklar Bohr modelindeki gibi K, L, M, N... harfleri ile gösterilirler. Aynı ℓ değerine sahip orbitaller bir alt kabuk oluştururlar. Örneğin $n=3$ için oluşan kabuk M kabuğudur. Bu kabukta baş kuantum sayısı 3 olan, açısal momentum kuantum sayısı $\ell=0$ olan 3s orbitalin bir alt kabuk oluştururken, açısal momentum kuantum sayısı $\ell=1$ olan üç tane 3p orbitali

($3p_x, 3p_y, 3p_z$) ikinci bir alt kabuk oluşturur. Keza açıl momentum kuantum sayısı $\ell=2$ olan beş tane 3d orbitali ($3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_z^2, 3d_{x^2-y^2}$) üçüncü bir alt kabuk oluşturur. Tablo 2’de, ℓ ve m_ℓ kuantum sayılarına bağlı olarak alt kabuklardaki atom orbitallerinin sayıları topluca gösterilmektedir.

ℓ sayısı orbitalin şeklini belirlediğinden bir alt kabuktaki bütün orbitaller aynı şekle sahiptirler. m_ℓ kuantum sayısı orbitalin uzaydaki yönelmelerini belirler. Örneğin p alt kabuğundaki orbitallerin hepsi, ℓ değerleri aynı olduğundan aynı şekle sahip olmalarına karşın, m_ℓ değerleri farklı olduğundan farklı eksenler doğrultusunda yönelmişlerdir. Bunlar p_x, p_y, p_z orbitalleridir.

Tablo 2. ℓ ve m_ℓ kuantum sayılarına bağlı olarak alt kabuklardaki atom orbitalleri [4]

ℓ	Orbital	m_ℓ	Alt kabuktaki orbital sayısı
0	s	0	1
1	p	+1 0 -1	3
2	d	+2 +1 0 -1 -2	5
3	f	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	7

1.2.6.2. Atomik Dalga Fonksiyonları

ψ , bir radyal bileşen ve iki açıl bileşen olarak çarpanlarına ayrılabilir. Radyal fonksiyon (R), çekirdekten farklı uzaklıklarda elektron yoğunluğunu belirler. Açıl fonksiyonlar (Θ ve Φ), orbitalin şeklini ve uzayda yönelmesini tanımlar. Kimi zaman bu iki açıl çarpan, Y ile gösterilerek tek bir çarpan şeklinde ifade edilebilir.

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (1.38)$$

1.2.6.2.1. Radyal Fonksiyon

Radyal fonksiyon sadece çekirdekten uzaklığın (yani r 'nin) fonksiyonudur. Radyal fonksiyon baş kuantum sayısı n ve açıl kuantum momentum sayısı ℓ ile belirlenir.

Bohr yarıçapı $a_0 = 52,9 pm$, kuantum mekaniğinde evrensel bir birimdir. Bu değer hidrojenin 1s orbitali için ψ^2 'nin en büyük değerindeki r değeridir ve aynı zamanda Bohr modelindeki 1s orbitalinin yarıçapıdır. Hidrojen atomunun orbitallerinin dalga fonksiyonlarının radyal çarpanları Tablo 3'de verilmiştir. Burada $\sigma = Zr / a_0$ olarak alınmıştır.

Tablo 3. Hidrojen atomu radyal dalga fonksiyonları [7, 8]

Orbital	n	ℓ	R(r)
1s	1	0	$R_{1s} = 2\left[\frac{Z}{a_0}\right]^{3/2} e^{-\sigma}$
2s	2	0	$R_{2s} = \left[\frac{Z}{2a_0}\right]^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2p	2	1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{Z}{2a_0}\right]^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
3s	3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left[\frac{Z}{3a_0}\right]^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3p	3	1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left[\frac{2Z}{a_0}\right]^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
3d	3	2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left[\frac{2Z}{a_0}\right]^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$

1.2.6.2.1.1. Radyal Yoğunluk Dağılım Fonksiyonu

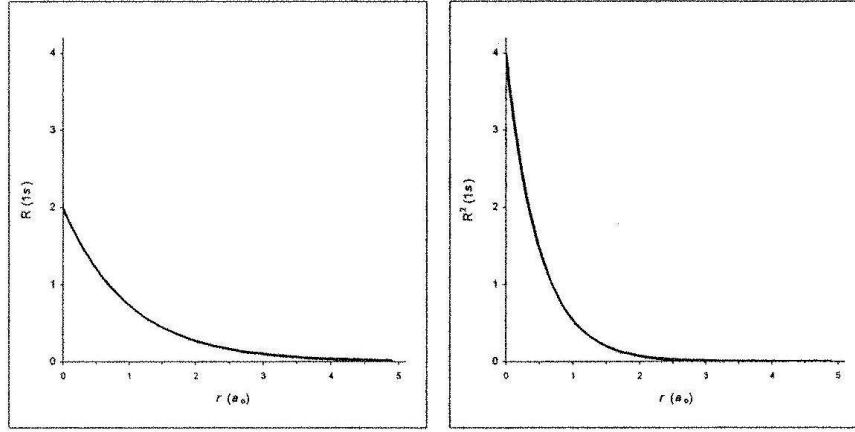
Dalga fonksiyonlarına örnek olarak 1s ($n=1$, $\ell=0$) orbitalinin radyal kısmını incelenebilir. Elektronun bulunma olasılığı fonksiyonun karesi ile belirlendiğine göre,

$$R_{(1s)}^2 = \left[2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a_0} \right]^2 = 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \cdot e^{-2Zr/a_0} \quad (1.39)$$

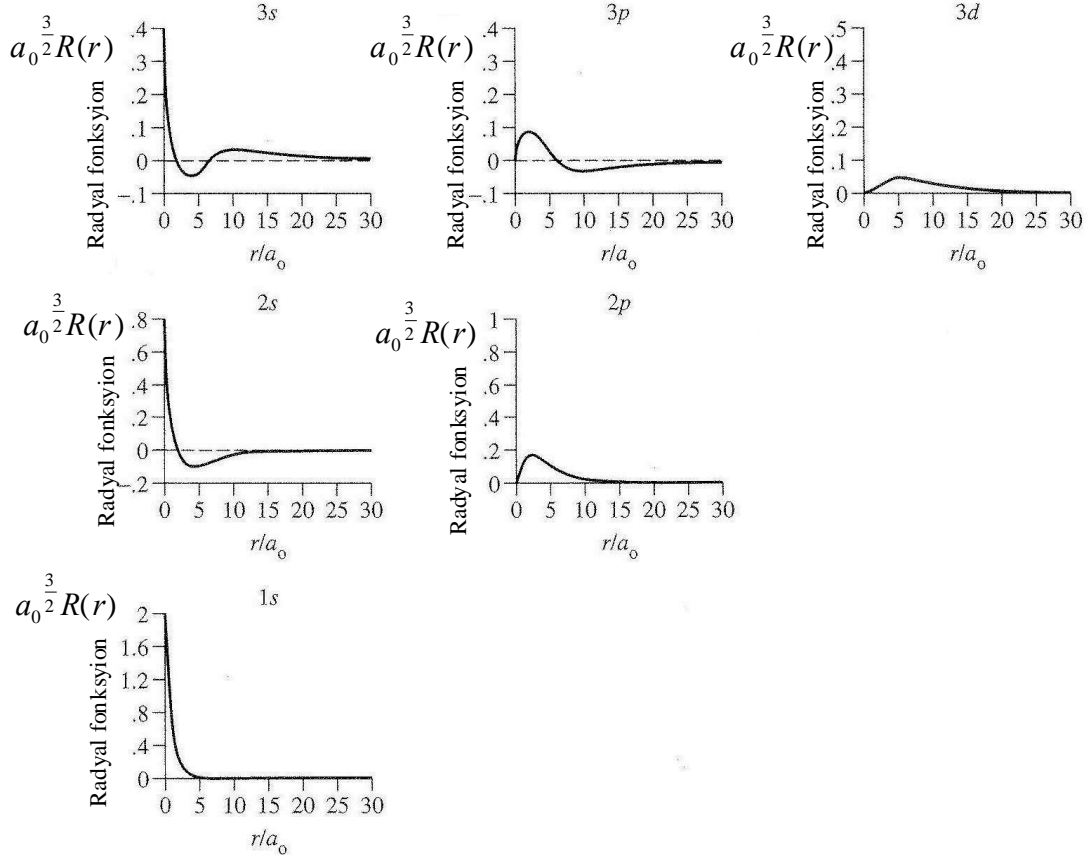
bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntı, çekirdekten değişik uzaklıklarda elektronun bulunma olasılığını verir. r'nin sıfır olması halinde (yani elektronun çekirdek üzerinde bulunması

halinde), fonksiyonun üstel kısmı bire eşittir ve fonksiyon en yüksek değeri olan $4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3$ 'e eşit olur. Elektron çekirdekten sonsuz uzaklığa götürüldüğünde üstel kısım sıfır olur ve fonksiyon da sıfır olur.

R^2 'nin r 'ye göre değişimini veren grafiklere radyal yoğunluk dağılım eğrileri denir. Hidrojen atomunun 1s orbitali için radyal fonksiyon ve radyal yoğunluğun çekirdekten uzaklıkla değişimi Şekil 7'de ve diğer orbitaller için radyal fonksiyonlar Şekil 8'de görülmektedir.



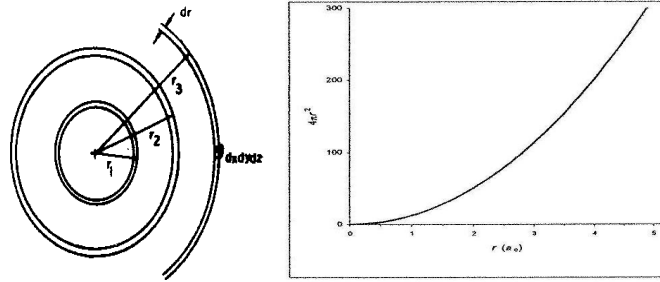
Şekil 7. Hidrojen atomuna ait 1s orbitalinin radyal fonksiyonu ve radyal yoğunluğunun çekirdekten uzaklıkla (a_0) değişimi [4]



Şekil 8. s, p ve d orbitalleri için radyal fonksiyonlar [7, 8]

1.2.6.2.1.2. Radyal Olasılık Fonksiyonu

Elektron çekirdek çevresinde tek bir doğru boyunca değil her yönde bulunabilir. O nedenle elektronun çekirdek çevresinde bulunabileceği yerler iç içe küre katmanları şeklinde düşünülür. Bunlar Şekil 9’da görüldüğü gibi kalınlığı dr olan ve çekirdekten uzaklaştıkça büyüyen çok ince küre katmanlarıdır.



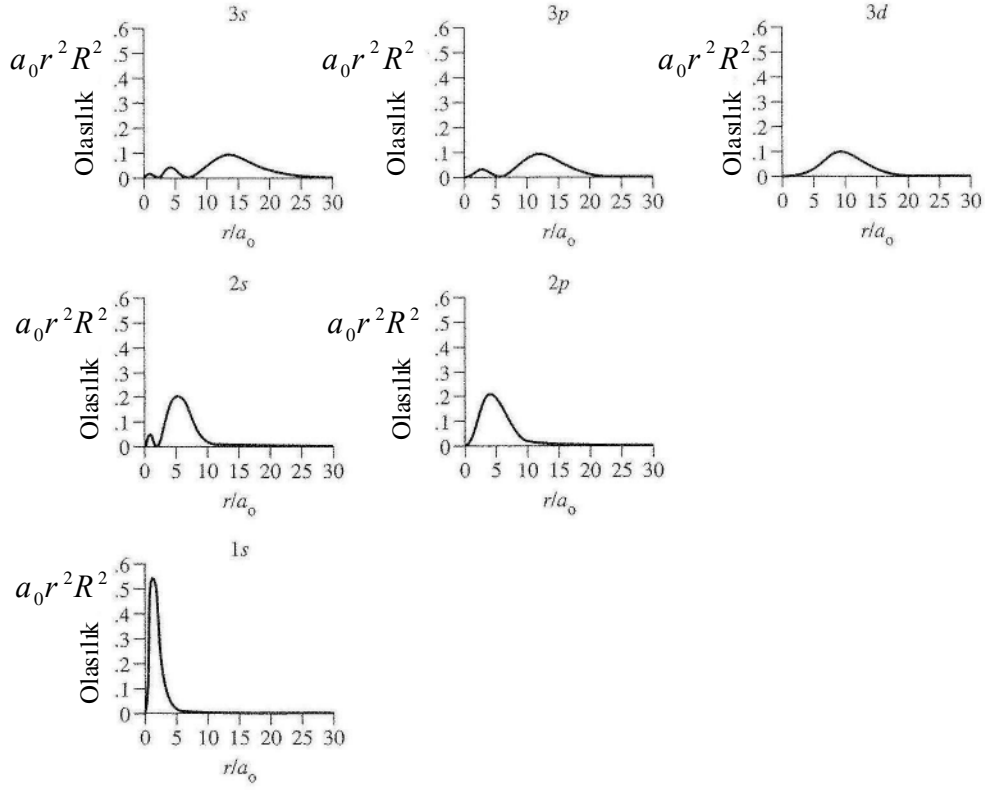
Şekil 9. Küre katmanlarının merkeze olan uzaklıkla değişimi [4,9]

Bu katmanların kalınlığı çok küçük olduğundan iç yüzeyle dış yüzeyin aynı büyüklükte olduğu ve katmanların hacminin, yüzey ile kalınlığının çarpımına eşit olduğu kabul edilir. O halde küre katmanlarının hacmi $4\pi r^2 \cdot dr$ dir. Elektronun bu küre katmanı içinde bulunma olasılığı, radyal yoğunluk dağılım fonksiyonu ile küre katmanının hacminin çarpımıdır.

$4\pi r^2 \cdot R^2$ fonksiyonu, radyal olasılık fonksiyonu olarak adlandırılır. Bu fonksiyon belirli bir uzaklıkta elektronun bulunma olasılığını verir.

Şekil 10'da görülen tüm radyal olasılık eğrilerinde, elektron yoğunluğu ya da bulunma olasılığı çekirdekten uzaklaştıkça hızla azalmaktadır. Çünkü R^2 'nin üstel kısmı sifıra yaklaştıkça, fonksiyon da sifıra yaklaşır. 1s orbitali için azalma daha hızlı olmakta ve $r = 5a_0$ civarında olasılık sifıra yaklaşmaktadır. Buna karşın 3d orbitali $r = 9a_0$ da en yüksek değere sahiptir ve yaklaşık $r = 20a_0$ 'a değin olasılık sifıra yaklaşmamaktadır. $r=0$ olduğu durumda yani elektron çekirdek üzerindeyken R^2 en büyük değerini almasına karşın $4\pi r^2$ değeri sifıra eşit olduğundan olasılık da sifıra eşit olur. Bunun anlamı s orbitalleri de dahil olmak üzere tüm orbitallerin atomun merkezindeki olasılıkları sifırdır.

Radyal olasılık fonksiyonları $4\pi r^2$ ve R^2 'nin bileşimidir. r ile hızla artarken R^2 ile daha hızlı olarak azalır. Bu iki çarpanın bileşeni, Şekil 10'daki eğrilerde görülen en yüksek değerleri verir. Kimyasal tepkimeler, çekirdekten çok uzak orbitallerin şekline ve büyüklüğüne bağlı olduğundan, radyal olasılık fonksiyonları tepkimelerde hangi orbitallerin daha çok rol aldıklarına belirlemede yardımcı olurlar.



Şekil 10. s,p d Orbitaleri için radyal olasılık fonksiyonları [7,8]

1.2.6.2.2. Açısıl Fonksiyonlar

R, elektron yoğunluğunun çekirdeğe olan uzaklıkla nasıl değiştiğini belirler. Ancak, atomun merkezinden belirli bir uzaklıkta bulunan noktalarda olasılığın nasıl değiştiğini göstermek için Θ ve Φ açısıl dalga fonksiyonları gereklidir. Diğer bir ifade ile açısıl dalga fonksiyonları, orbitallerin şeklini ve uzayda yönelmelerini belirler. Bu fonksiyonlar ℓ ve m_ℓ kuantum sayılarına bağlıdır. s, p, d orbitallerinin şekilleri Tablo 4'de ve Şekil 12'de görülmektedir.

Θ 'nın şekilleri Tablo 4'de verilmektedir. Buna Φ kısmı dahil edildiğinde $\phi = 0 - 2\pi$ değerleri arasında en sağdaki üçboyutlu gösterimler elde edilmektedir. Tablo 4'de dalga fonksiyonu eksi olan orbital lopları koyu biçimde gösterilmiştir. ψ 'nin artı ve eksi işaretli olduğu konumlardaki olasılıklar birbirine eşittir. Bu artı ve eksi oluşlar dalga fonksiyonunun işaretinden kaynaklanır. Bu gösterimler bağlanmanın daha iyi anlaşılmasında yararlı olur.

Tablo 4. Hidrojen atomu dalga fonksiyonları: açısal çarpanlar [7,8]

Açısal Çarpanlar				Gerçek Dalga Fonksiyonları			
Açısal Momentumla İlişkisi Olan			Θ 'nın Fonksiyonları	θ 'nın Fonksiyonları	Polar Koordinatlar	Kartezyen Koordinatlar	Şekiller
ℓ	m_ℓ	Φ			Θ	$\Theta\Phi(\theta\phi)$	
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos\theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r}$	
1	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin\theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\theta \cos\phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r}$	
1	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin\theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\theta \sin\phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r}$	
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3\cos^2\theta - 1)$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$	
2	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos\theta \sin\theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos\theta \sin\theta \cos\phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$	
2	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos\theta \sin\theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos\theta \sin\theta \sin\phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{r^2}$	
2	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$	
2	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{r^2}$	

1.2.6.2.3. Dügüm Düzeyleri

Elektron yoğunluğu veya elektronun bulunma olasılığı çekirdekten uzaklaştıkça hızla düşmektedir. 2s orbitali sıfır elektron yoğunluklu bir düğüm yüzeyi içerir. Bu yüzey, olasılığın sıfır olduğu $r = 2a_0$ yarıçapında bir küredir. Dügümler elektronun dalga özelliğinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bir düğüm dalga fonksiyonu işaret değiştirirken oluşur. Dügüm noktasında ψ dalga fonksiyonunun değeri sıfırdır. Yani o noktada elektronun bulunma ihtimali yoktur.

Üçboyutlu düşünüldüğünde düğüm noktalarının her biri bir küresel yüzeye karşılık gelir. Böyle yüzeyler düğüm yüzeyleri olarak bilinir. Elektronun bulunma olasılığı sıfır ise ($\psi^2 = 0$), ψ 'nin de sıfır olması gerekir. $\psi = 0$ olması için;

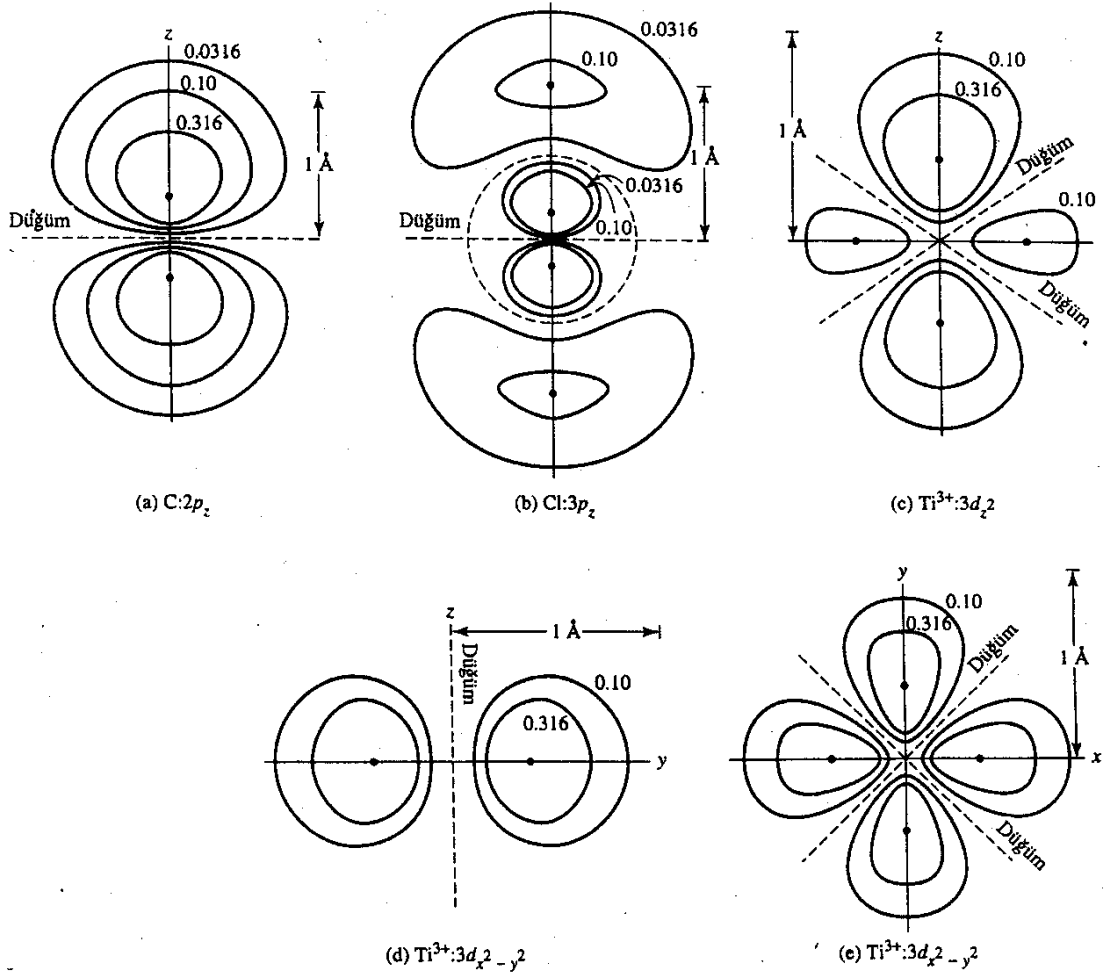
$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

denkleminde ya $R(r)=0$ olmalıdır yada $Y(\theta, \phi)=0$ olmalıdır. Bu nedenle R'yi veya Y'yi sıfır kılan koşullar belirlenerek düğüm yüzeyleri bulunabilir.

1.2.6.2.3.1. Radyal Dügümler

$R=0$ olduğunda ortaya çıkan düğümlere radyal düğümler (küresel düğümler) adı verilir. Elektronun bulunma olasılığı aynı olan noktaların birleştirilmesiyle elde edilen elektron yoğunluğu eşdeğer eğrileri Şekil 11'de verilmektedir. Burada görülen düğümler, radyal dalga fonksiyonu işaret değiştirirken oluşur ve Şekil 11'deki gibi atoma katmanlı görünüm verirler. Radyal fonksiyon grafiklerinde $R(r)=0$ ve radyal olasılık grafiklerinde $4\pi r^2 \cdot R^2 = 0$ yapılarak elde edilirler.

1s, 2p ve 3d orbitalleri (türünün en düşük enerjili orbitalleri) radyal düğüm içermezler. Baş kuantum sayısı artıkça düğüm sayısı artar. Belirli bir orbital için radyal düğüm sayısı daima $n-l-1$ dir.



Şekil 11. Bazı atom orbitallerinin elektron yoğunluk yüzeyleri (Elektron yoğunluğu eşdeğer eğrileri) (a)-(c) için çapraz kesit, z eksenini içeren herhangi bir düzlemdir. (d) için çapraz kesit xz ya da yz düzlemdir. (e) için çapraz kesit xy düzlemdir [7]

1.2.6.2.3.2. Açısal Düğümler

$Y=0$ olduğunda ortaya çıkan açısal düğümler düzlemsel veya koniktirler. Açısal düğümler θ ve ϕ koordinatları ile saptanabilirler. Fakat düğümler Y , Kartezyen koordinatlarla (x, y, z) ifade edildiği zaman daha kolay görülürler (Tablo 4'de görüldüğü gibi). Herhangi bir orbitalin toplam düğüm sayısı, baş kuantum sayısından bir eksiktir.

Tablo 4'de, p_z orbitalinin Kartezyen koordinatlarla verilen y açısal çarpanı aşağıdaki gibidir;

$$Y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r} \quad (1.40)$$

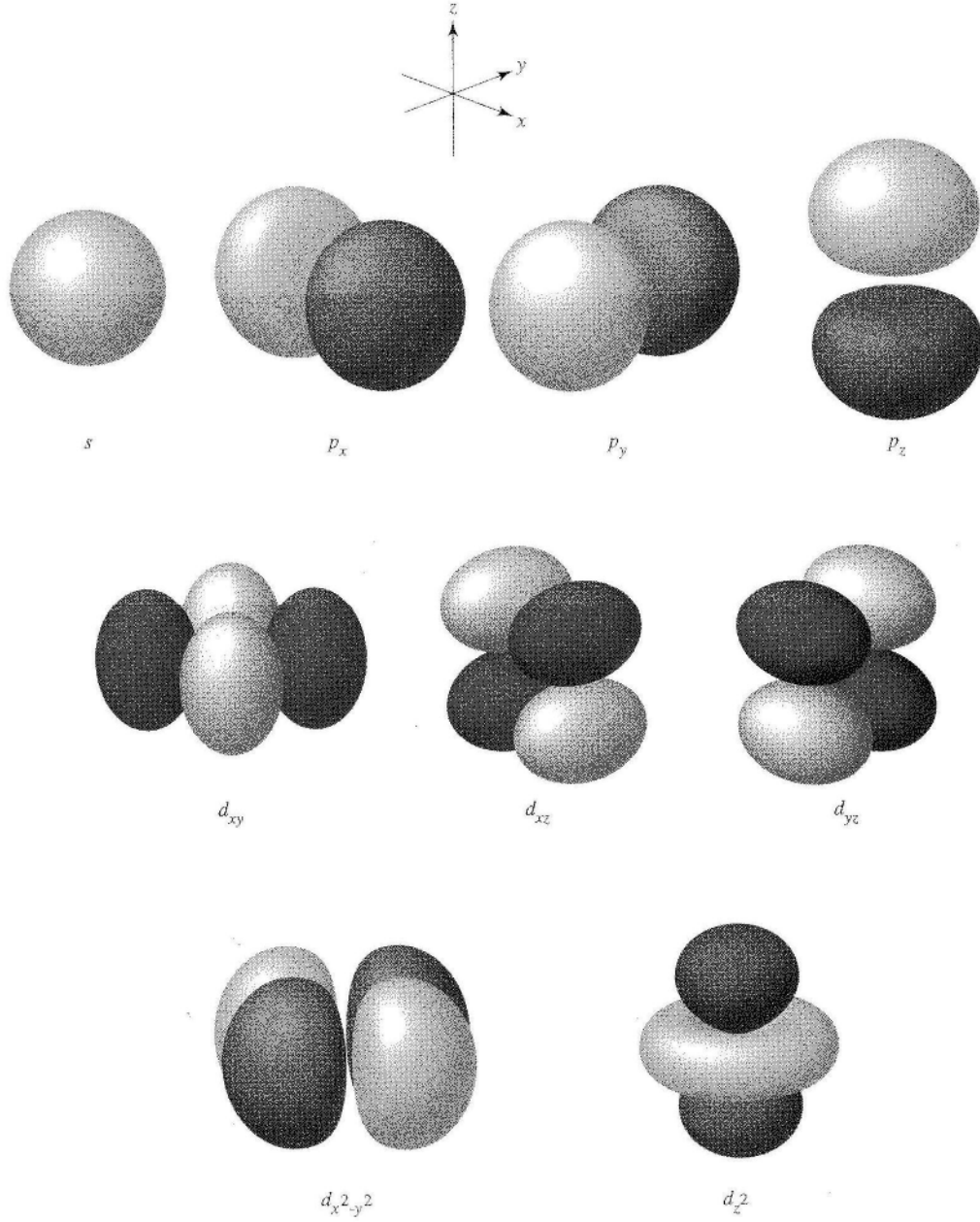
Y bağıntısında z çarpanı yer aldığından, bu orbital p_z ile gösterilir. Bir açısız düğüm için $Y=0$ olmalıdır. Bunun sağlanabilmesi sadece $z = 0$ durumunda mümkündür. Bu nedenle, p_z orbitali için $z = 0$ (xy düzlemi) bir açısız düğüm yüzeyidir. $z > 0$ için dalga fonksiyonu artı, $z < 0$ için eksidir. $2p_z$ orbitali küresel düğüm içermezken $3p_z$ orbitali aynı zamanda bir küresel düğüm de içerir.

$d_{x^2-y^2}$ orbitali için Y açısız çarpanı aşağıdaki gibidir;

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} \quad (1.41)$$

Denkleminde x^2-y^2 terimi bulunduğundan, bu fonksiyon $d_{x^2-y^2}$ orbitaline aittir. $Y=0$ için $x^2-y^2=0$ olmalıdır ve bunun iki çözümü vardır. Biri $x=y$, diğeri $x = -y$ dir. Bu nedenle bu denklemlerle tanımlanan düzlemler açısız düğüm düzlemleridir. Bu düzlemler z eksenini içerirler, x ve y eksenleri ile 45° lik açı yaparlar. $x^2 > y^2$ için fonksiyon pozitif iken, $x^2 < y^2$ için fonksiyon negatiftir. $3d_{x^2-y^2}$ orbitali küresel düğüm içermezken, $4d_{x^2-y^2}$ orbitali bu açısız düğüme ilaveten bir tane küresel düğüm de içerir.

Bazı orbitallerin elektron yoğunluk yüzeyleri Şekil 11'de ve s, p ve d orbitallerinin grafikleri Şekil 12'de görülmektedir. Şekil 12'de zıt işaretli dalga fonksiyonları loplarm renkleriyle farklıdır. Dıştaki yüzeyler orbitallerin toplam elektron yoğunluğunun %90'ını içermektedir.



Şekil 12. s, p ve d orbitallerinin şekilleri [8]

Tablo 4'deki p ve d orbitallerinden bazılarının dalga denkleminde $\sqrt{-1}$ terimi görülmektedir. Gerçek fonksiyonlarla çalışmak, sanal fonksiyonlarla çalışmaktan daha kolay olduğundan, sanal fonksiyonlardan kurtulmak için dalga denkleminin diğer bir özelliğinden yararlanılır. Bu tür denklemler için, sanal sayı içeren denklemin çözümlerinin herhangi bir doğrusal bileşimi (her biri herhangi bir kat sayı ile çarpılmış fonksiyonların toplamları veya farkları) yine denklemin bir çözümü olur.

p orbitalleri için $m_\ell=1$ ve $m_\ell= -1$ 'e ait p orbitalleri fonksiyonlarının toplamları veya farkı alınır ve sırasıyla $\frac{i}{\sqrt{2}}$ ve $\sqrt{\frac{1}{2}}$ ile çarpılarak normalize edilir.

$$\psi_{2p_x} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} - \psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \cdot \cos \phi \quad (1.42)$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} - \psi_{-1}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} [R(r)] \sin \theta \cdot \sin \phi \quad (1.43)$$

d orbital fonksiyonlarını $m_\ell=\pm 1$ ve $m_\ell=\pm 2$ için aynı işlemler uygulanarak onlarda normalize edilir.

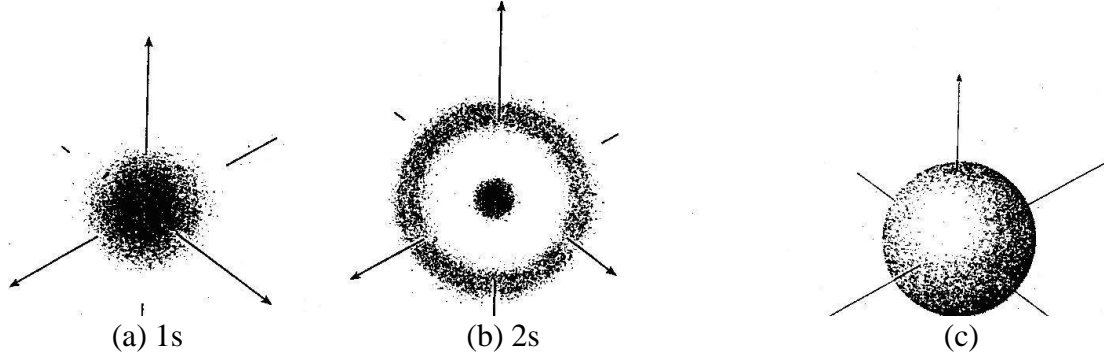
d_z^2 orbitali ($m_\ell=0$) için gerçekte kullanılan fonksiyon $2z^2 - x^2 - y^2$ dir. Fakat kolaylık olsun diye bu fonksiyon z^2 olarak kısaltılır. Bu fonksiyonlar gerçek fonksiyonlar olduğundan $\psi = \psi^*$ ve $\psi \cdot \psi^* = \psi^2$ dir.

1.2.7. s, p ve d Orbitalleri

1.2.7.1. s Orbitalleri

s orbitalleri için dalga fonksiyonların açısal kısımlarında her hangi bir açı ifadesi yer almaz ve bütün s orbitallerinin açısal kısımları $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ ye eşittir. Sabit yarıçapın ucuna denk gelen bütün noktalarda fonksiyonun değeri aynıdır. Bunun anlamı, s orbitalleri küresel simetriktir.

Elektron yoğunluğunu resmetmenin bir yolu ψ^2 'yi gölge yoğunluğuna bağlı olarak göstermektir. s orbitalleri için elektron yoğunluğunu temsil eden küreler Şekil 13'de görülmektedir.



Şekil 13. (a) ve (b) hidrojen benzeri atomların 1s ve 2s atomik orbitallerinin elektron yoğunlukları ile temsil edilmesi, (c) bir s orbitalinin sınır yüzeyi [12]

Daha basit bir yöntem ise sadece sınır yüzeyini göstermektir. Sınır yüzeyi elektronun bulunma olasılığının %90 olduğu bölgenin dış sınırıdır. Bütün 1s orbitallerinin sınır yüzeyi merkezinde çekirdeğin bulunduğu r yarıçaplı küredir. $r = a_0$ dır yani Bohr yarıçapıdır.

Tüm s orbitalleri küresel simetriktir fakat radyal düğümlerin sayısı farklıdır. Örneğin, 2s orbitallerinin $R(r) = 0$ olduğunda radyal düğüm yüzeyi vardır. Radyal fonksiyon sıfıra eşitlenerek düğüm yüzeyinin yarıçapı bulunur.

$$2 - \frac{Zr/a_0}{2} = 0 \quad \Rightarrow \quad r = \frac{2a_0}{Z} \quad (1.44)$$

Böylece atom numarası Z olan hidrojen benzeri bir atomun 2s orbitalinin radyal düğümü $\frac{2a_0}{Z}$ 'de dir. 3s orbitalinin iki radyal düğümü vardır ve birincisi $\frac{1,90a_0}{Z}$ 'de ve diğeri $\frac{7,10a_0}{Z}$ 'dedir.

Bütün s orbitalleri küresel olduğundan, baş kuantum sayısı arttıkça kürelerin büyüklükleri de giderek artar.

1.2.7.2. p Orbitalleri

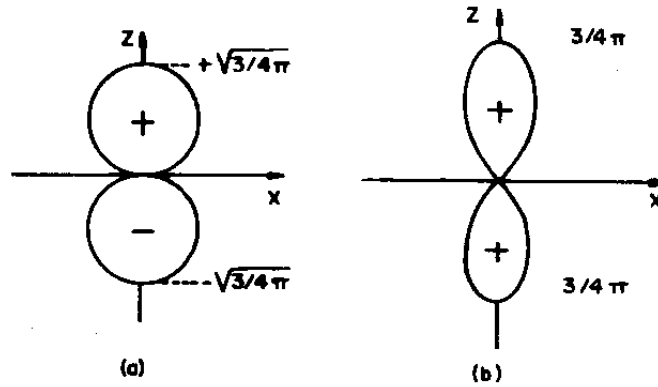
Bütün p orbitalleri yöne bağlıdır. Örnek olarak Tablo 4'deki $2p_z$ orbitalinin açılal kısmına bakılacak olursa, $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta$ olduğu görülmektedir. θ açısına çeşitli değerler

verilerek açısai kısmın alacağı değerler hesaplanabilir. Tablo 5, θ açısına $0, \frac{\pi}{2}, \pi, 3\frac{\pi}{2}, 2\pi$ açi değerler verilerek hazırlanmıştır.

Tablo 5. p orbitallerinin açısai kısmı [9]

θ	$\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$	$[\Theta(\theta)\Phi(\theta)]^2$
0	$\sqrt{3/4\pi}$	$3/4\pi$
$\pi/2$	0	0
π	$-\sqrt{3/4\pi}$	$3/4\pi$
$3\pi/2$	0	0
2π	$\sqrt{3/4\pi}$	$3/4\pi$

Açısai kısmın elektronun bulunma olasılığına katkısı, açısai kısmın karesi alınarak bulunur. şekil 14'de p_z orbitali dalga fonksiyonunun açısai kısmının θ açısına göre değişimi görölmektedir. + ve - işaretler dalga fonksiyonunun işaretleridir. x ve z eksenleri koordinat eksenleri değildir. şekil, açısai kısmın θ açısına göre değişimi olduğundan bu değişimin xz düzlemine göre kesitidir. Aynı durum şekil 14(b) için de doğrudur.



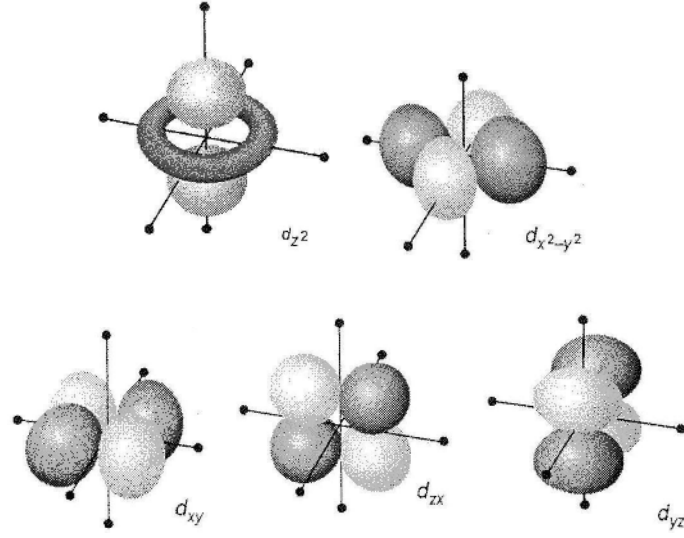
şekil 14. a) p_z orbitalinin açısai kısmının xz düzlemindeki kesiti b) p_z orbitalinin açısai kısmının elektronun bulunma olasılığına katkısı [9]

p_z fonksiyonunun açısal kısmı yalnızca θ açısına bağlı olmasına rağmen, p_x ve p_y fonksiyonlarının açısal kısımları θ ve ϕ açılarının her ikisinde de bağlıdır. Bunları da Şekil 14(a)'da olduğu gibi çizdiğimizde bu kez xy düzlemi üzerindeki kesitlerini düşünmemiz gerekir. Bu durumda her iki halde de $\sin \theta$ değeri, $\theta=90$ olduğunda 1'e eşit olur. Bu durumda p_y orbitali için bağıntı p_z 'ninkine benzer, ancak açı ϕ açıdır. p_x orbitali için ise ϕ açısını 90^0 'ye tamamlayan açı düşünüleceğinden, $\cos \phi$ yerinde $\sin \phi$ bulunur. Bu durumda p_x ve p_y için açısal kısım θ ve ϕ açılara göre Şekil 14(a)'ya benzer şekilde olup, x ve y eksenleri üzerindedir.

Baş kuantum sayıları farklı olan bütün p orbitallerinin açısal kısımları aynı, radyal kısımları farklıdır. Bu nedenle p orbitallerine geometrik bir anlam verirsek, baş kuantum sayısı arttıkça orbitalin büyüklüğü artmakta fakat açısal kısımları aynı olduğundan şekilleri değişmemektedir.

1.2.7.3. d Orbitalleri

Baş kuantum sayısının 3 olması halinde $\ell = 0, 1, 2$ ve $\ell=2$ için $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2$ olacağından, üçüncü kabukta $3s, 3p_x, 3p_y$ ve $3p_z$ orbitallerinden başka beş orbital bulunmalıdır. d orbitalleri olarak adlandırılan bu beş orbitalden ikisi, koordinat eksenleri boyunca uzanan d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleridir. Diğer üçü ise koordinat eksenlerinin açılımları boyunca uzanan d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleridir. Bu orbitallerin koordinat eksenlerindeki temsili görüntüsü Şekil 15'de görülmektedir.



Şekil 15. d orbitalleri [4]

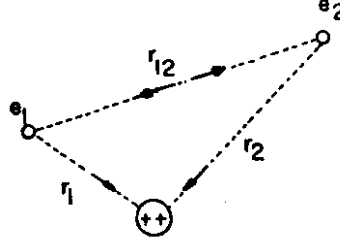
1.2.8. Elektron Yoğunluğu Eşdeğer Eğrileri

Dalga fonksiyonunun açısal kısmının karesi, bu fonksiyonların elektronun bulunma olasılığına katkısını verir. Bu nedenle herhangi bir orbitalin radyal dağılım fonksiyonu ile açısal fonksiyonunun karesi çarpıldığında o orbitalin üç boyutlu uzayda elektron bulundurma olasılığı elde edilir. Bu olasılıklar diyagramla gösterilirken en yüksek olasılığın 1 olduğu kabul edilir ve diğer bölgelere bağlı değerler verilir. Olasılığı aynı olan noktaların birleştirilmesiyle elde edilen eğrilere elektron yoğunluğu eşdeğer eğrileri adı verilir. Üç boyutlu uzayda eşdeğer eğrilerin birer yüzey olduğu düşünülmelidir. Bazı atom orbitalleri için çizilen elektron yoğunluğu eşdeğer eğrileri, radyal düğümler bahsinde geçen Şekil 11 daha önceden verilmiştir.

1.2.9. Çok Elektronlu Atomlar

Schrödinger denklemi, hidrojen atomu ve hidrojene benzer iyonlar gibi tek elektronlu sistemler için kesinlikle çözülebilir ve enerjisi hesaplanabilir. Birden fazla sayıda elektron içeren sistemler için Schrödinger denklemi çözülememektedir. Helyum atomu iki elektron taşır ve çok elektronlu en basit atomdur. Onun için bile Schrödinger denklemi çok büyük zorluklarla karşılaşır.

Problemi basitleştirmek için iki elektronu noktasal eksi yükler olarak düşünülebilir. Bu noktasal eksi yüklerin, +2 yüklü çekirdek etrafında farklı uzaklıklarda olduğu bir anda sistemin dondurulduğu varsayılır. Yani bu yaklaşımla, atom, elektronların bulunma olasılıklarının birinde yakalanıp o anda fotoğrafı çekilmiş gibi düşünülür. Bu anın temsili bir görüntüsü Şekil 16'da görülmektedir.



Şekil 16. Helyum atomunda elektrostatik etkileşimin temsili olarak gösterilmesi [9]

Bu durumda potansiyel enerji (1.45) denklemi ile hesaplanır.

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{1,2}} \quad (1.45)$$

Burada Ze helyum çekirdeğinin yüküne, e ise elektronun yüküne eşittir. Denkleminde birinci ve ikinci terimler, birinci ve ikinci elektron ile çekirdek arasındaki çekimden kaynaklanır. Üçüncü terim ise iki elektronun birbirini itmesinden kaynaklanır. Gerçekte, elektronlardan birini çekmekte olan çekirdek, diğer elektronunda etkisi altındadır. Yani diğer elektron tarafından zayıflatılmış bir çekirdektir ve yalnız çekirdeğin elektronla olan etkileşiminden daha zayıftır. Keza, elektronların birbirini itmeleri de çekirdeğin etkisi altındadır. Yani, zayıflatılmış elektronlar birbirlerini zayıfça iterler.

En basit çok elektronlu sistemde bile Schrödinger denklemi öylesine zorlaşır ki çözümü neredeyse imkansızdır. Elektron sayısı arttıkça bu etkiler daha da karışacağından Schrödinger denklemi çözülemez hale gelir.

1.2.10. Elementlerin Elektron Dizilişleri

Bir atomda elektronların orbitallere dağılışı elektron dizilişi olarak bilinir. Elektron dizilişinin yapılabilmesi için iki kavramın hatırlanmasında yarar vardır. Bunlardan ilki spin kuantum sayısı m_s 'dir. Elektronların, çekirdek çevresinde dönme hareketine ek olarak kendi eksenleri çevresinde döndükleri, 1928 yılında Dirac tarafından öne sürülmüştür. Dirac'a göre elektron saat yönünde veya saat yönüne zıt yönde dönebilir. Bu nedenle spin kuantum sayısı $m_s = \pm 1/2$ olmak üzere iki değer alabilir. Bu varsayıma göre bir orbital en fazla iki elektron alabilir. Bu iki elektron karşıt spinli olmak zorundadır. Bu bilgilerden yola çıkan Pauli, kendi adıyla bilinen ilkesini önermiştir. Pauli ilkesine göre; bir atomda aynı dört kuantum sayısına sahip (n, ℓ, m_ℓ, m_s) birden fazla elektron olamaz.

1.2.10.1. Aufbau İlkesi

Atomların temel halde elektron dizilişleri yazılırken, elektronlar atom orbitallerine en düşük enerjili orbitalden başlayarak yerleşirler. Böylece atom en kararlı yapıya kavuşmuş olur. Elektron dizilişi yapılırken orbitallerin Aufbau sırası olarak bilinen enerji sıralaması kullanılır. Bu sıralamayı yaparken kuantum sayıları kullanılır.

1. Orbitallerin enerjisi $n + \ell$ değerinin artmasıyla yükselir.

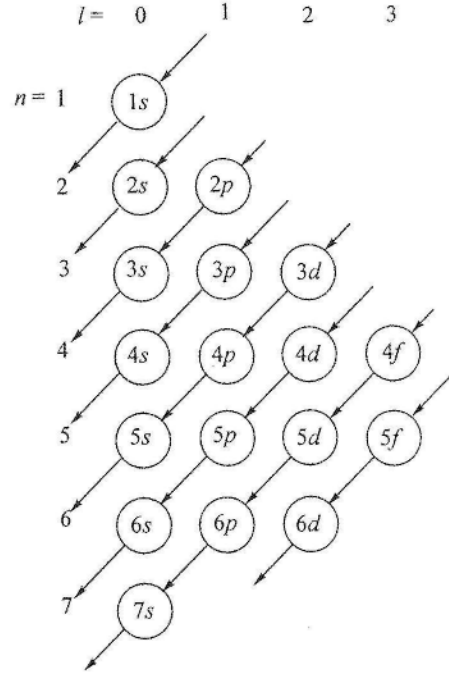
$$\begin{array}{cccccccc}
 1s < 2s < 3s < 4s & 3s < 3p < 3d & 4p < 5d & 6s < 4f \\
 n + \ell = 1 & 2 & 3 & 4 & 3 & 4 & 5 & 5 & 7 & 6 & 7
 \end{array}$$

$n + \ell$ değeri aynı olması durumunda, n sayısı büyük olanın enerjisi daha yüksektir.

$$\begin{array}{cccccccc}
 3d < 4p < 5s & 4d < 5p < 6s \\
 n + \ell = 5 & 5 & 5 & 6 & 6 & 6
 \end{array}$$

Bu iki kurala göre atom orbitallerinin enerji sıralaması Şekil 17'de görülmektedir

$$\begin{array}{cccccccccccccccc}
 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p... \\
 n + \ell = 1 & 2 & 3 & 3 & 4 & 4 & 5 & 5 & 5 & 6 & 6 & 6 & 7 & 7 & 7...
 \end{array}$$



Şekil 17. Elementlerin elektron dizilişlerinde izlenen orbitallerin enerji sırası [4]

Elementlerin elektron dizilişleri yazılırken orbitallerin Şekil 17’de verilen enerji sıralaması izlenir. Temel haldeki bir atomda elektron, mümkün olan en düşük enerjili orbitale yerleşir. Bu orbitalin spin kuantum sayısı $m_s = +\frac{1}{2}$ veya $-\frac{1}{2}$ olabilir. Bu iki spine yaklaşık olarak eşit dağıldığı söylenir.

Temel halde Hidrojen atomunun elektron dizilişi $1s^1$ ’dir. Görüldüğü gibi bir alt kabuktaki elektron sayısı alt kabuk sembolünün sağ üstüne yazılan rakamla gösterilir. Hidrojenden sonra gelen Helyum atomunda ikinci elektron yine $1s$ orbitaline karşıt spinli olarak yerleşir ve Helyum atomunun elektron dizilişi $1s^2$ ’dir. Burada aynı orbitale giren iki elektronun spinlerinin zıt oluşunun sebebi, Pauli dışarlama ilkesi ile açıklanır. Bu ilkeye göre, bir atomdaki her bir elektron için tek bir kuantum seti mümkündür. Yani bir atomda dört kuantum sayısının da aynı olduğu birden fazla elektron bulunamaz. Lityum ve Berilyum atomlarında da benzer şekilde $2s$ orbitali dolar. Berilyumdan sonra gelen Bor atomunda beşinci elektron $2p$ orbitallerinden birine girer. $2p$ alt kabuğunda $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ olmak üzere üç tane eş enerjili orbital olduğundan bu elektronun bu eş enerjili orbitallerin hangisinde olduğu bilinemez. Bor elementinin elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^1$ dir. Altıncı element olan Karbon’un elektron dizilişi yapılırken Bor’un elektron dizilişine bir elektron

eklenir. Bu altıncı elektron için iki olasılık söz konusudur. Birincisi 2p orbitallerindeki tek elektronla çiftleşir ya da boş 2p orbitallerinden birine paralel spinli olarak girer. Elektronun bu iki olasılıktan hangisini tercih edeceği Hund kuralı ile belirlenir.

1.2.10.2. Hund Kuralı

Elektronlar, bir alt kabuktaki eş enerjili orbitallere yerleşirken paralel spinli olarak ve yalnız elektron sayısı maksimum olacak şekilde yerleşir. Paralel spinli deyimi, tek elektronların spinlerinin aynı yönde yani hepsinin spin kuantum sayılarının aynı işaretli olduğunu belirtmek için kullanılır.

Hund kuralının temel fikri aslında şudur; elektronlar yüklü tanecikler olduğundan birbirlerini iterler ve mecbur kalmadıkça aynı yerde bulunmak istemezler. Çünkü elektronların aynı orbitalde bir arada bulunması bir çiftlenme enerjisini gerektirir ki bu enerji de sisteme kararsızlık getirir. Gelecek olan elektron için, sistemi daha kararlı kılacak başka bir alternatif varsa, bu alternatif tercih edilir. O nedenle, Karbon atomunun altıncı elektronu, beşinci elektronun girdiği bir p orbitalindeki elektronu çiftlemek yerine başka bir p orbitaline paralel spinli olarak yerleşmeyi tercih eder. Azot atomunda da aynı düşünce ile yedinci elektron boş p orbitaline paralel spinli olarak girer. Oksijen'in elektron dağılımı, Azot'un elektron dağılımına bir elektron eklenmesi ile elde edilir. Bu elektron 2p'deki tek elektronlu orbitallerin birine karşıt spinli olarak yerleşir. Burada çiftlenme enerjisinin getirdiği kararsızlık, bu elektronun daha yüksek enerjili 3s orbitaline tek elektron olarak girmesinin getireceği kararsızlıktan daha düşüktür. Sistemin, en kararlı yapıya kavuşma arzusundan dolayı bu elektron 2p alt kabuğuna girer. Oksijen için yazılan dağılım $1s^2 2s^2 2p^4$ tür.

Bütün elementler için elektron dağılımları bu örneklerde olduğu gibi Aufbau sırası izlenerek yapılır ve bu sıralama deneysel sonuçlara uygunluk gösterir. Ancak deney sonuçlarına aykırı bazı durumlar da söz konusudur.

1.2.10.3. Aufbau İlkesine Aykırı Durumlar

Aykırlık gösteren bütün elementlerde, farka neden olan (n-1)d ve ns orbitallerinin enerjileri birbirine çok yakındır. Aufbau ilkesine göre önce ns orbitali dolmalı ondan sonra

(n-1)d orbitaline geçilmelidir. Fakat alt kabukların yarı dolu ve tam dolu olmaları durumunda kazanılacak kararlılık nedeniyle ns ve (n-1)d orbitallerinde elektronlar, yarı dolu veya tam dolu olacak biçimde dağılırlar. Krom atomunda ($_{24}\text{Cr}$) Aufbau sıralamasına göre $[\text{Ar}]3d^44s^2$ şeklinde olması beklenen elektron dağılımı, $[\text{Ar}]3d^54s^1$ şeklindedir. Bunun nedeni yarı dolu alt kabuk kararlılığıdır. Molibden ($_{42}\text{Mo}$) atomunda da aynı durum söz konusudur ve elektron dağılımı $[\text{Kr}]4d^55s^1$ şeklindedir. $_{29}\text{Cu}$, $_{49}\text{Ag}$ ve $_{79}\text{Au}$ atomları için de durum bundan farklı değildir. Bu elementlerin elektron dağılımları sırasıyla $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ ve $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ şeklindedir. Burada da tam dolu alt kabuk kararlılığı ön plandadır. Atom numarası yüksek olan elementlerde Aufbau ilkesinden başka sapmalarda gözlenir.

Elementlerin temel haldeki elektron dizilişlerini yazmak için düşünsel olarak geliştirilen Aufbau ilkesi iyonların elektron dizilişlerini yazmada kullanılamaz. Çünkü temel haldeki bir element iyonlaştırılırken; elektron, en yüksek baş kuantum sayısına sahip orbitalden koparılır. Eğer en yüksek baş kuantum sayılı orbital sayısı birden fazla ise açılal momentum kuantum sayısı ℓ 'ye bakılır ve ℓ değeri büyük olan orbitalden elektron koparılır.

1.2.10.4. Elektron Dizilişi ile Periyodik Cetvel Arasındaki Uyum

Elementlerin atom numarasının artışına göre düzenlenen periyodik cetvel aslında elementlerin elektron dizilişinin (Aufbau sıralamasının) bir uygulamasıdır.

s orbitalleri, toplam iki elektron aldığından periyodik cetvelde iki sütun oluştururlar ve tüm elementler için yazıldığında, yedi katmanın s orbitali sıralamaya girer ve bu yedi orbital toplam yedi periyot oluşturur. Dolayısıyla bu yedi periyot ve iki sütun s orbitalleriyle belirlendiğinden periyodik cetvelin bu bölümüne s bloğu denir. Alkali metaller bu bloğun 1A grubunda, toprak alkali metaller ise 2A grubunda yer alır.

p alt kabuğunda bulunan üç orbital toplam altı elektron alabildiğinden, p orbitalleri periyodik cetvelde altı sütun ve toplam beş katmandaki p orbitalleri kullanıldığından beş periyot oluştururlar. Periyodik cetvelde $6 \times 5 = 30$ elementten oluşan bu bölüme p bloğu adı verilir.

d orbitalleri, on elektron aldığından periyodik cetvelde on sütun oluşturmanın yanında, üç katmanın d orbitalleri kullanıldığından üç de periyot oluştururlar. Periyodik

çizelgede $3 \times 10 = 30$ elementten oluşan bu bölüm d bloğu olarak adlandırılır. Bu blokta bulunan elementler, geçiş metalleri olarak bilinir.

f orbitalleri, on dört elektron aldığından toplam on dört sütun ve iki katmanın f orbitalleri kullanıldığından iki periyot oluştururlar. f bloğunun birinci periyodunda Lantanitler, ikinci periyodundan ise Aktinitler bulunur. Periyotlar çizelgesi ile elementlerin elektron dizilişleri arasındaki ilişki Şekil 18’de verilmiştir.

Periyot	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	18									
1	1	2																
2																		
3			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
4																		
5																		
6																		
7																		

Geçiş metalleri

s blok

d blok

p blok

f blok

Lantanitler

Aktinitler

Şekil 18. Periyotlar çizelgesi ile elementlerin elektron dizilişleri arasındaki ilişki [4]

1.3. Molekül Orbital Teorisi ve Molekül Orbitalleri

Molekül orbital kuramı, molekülleri oluşturan atomların birbirlerine nasıl bağlandığını açıklayabilmek için geliştirilen kuramdır. Atom orbitallerinin simetri özellikleri ve bağıl enerjileri, bunların molekül orbitallerini oluşturmak için nasıl etkileştiklerini belirler. Oluşan molekül orbitalleri mevcut elektronlar ile doldurulur ve molekül orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi, atom orbitallerindeki elektronların başlangıçtaki toplam enerjisi ile mukayese edilir. Eğer molekül orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi atom orbitallerindekilerden daha düşük ise, molekül, atomlara göre daha karardır ve bileşik oluşur. Bunun tersi durumunda molekül kararsızdır ve bileşik oluşmaz.

Molekül orbital kuramı, moleküllerdeki bağlanmayı açıklamak için simetri kavramını ve grup kuramından yararlanır. Basit grafik yaklaşım, bazı durumlarda bağlanmayı

açıklayabilmek için yetmesine rağmen, basit grafik yöntemle açıklanamayacak kadar karmaşık durumlar da vardır. Bu gibi güç durumlarda, grup kuramından faydalanılır.

1.3.1. s Orbitalerinden Molekül Orbitali Oluşumu

Schrödinger denklemi, atom orbitallerindeki elektronlar için olduğu gibi, moleküllerdeki elektronlar için de yazılabilir. Bu moleküllerin, Schrödinger eşikliklerine ilişkin yaklaşık çözümler LCAO (atom orbitallerinin lineer kombinasyonu) yöntemi ile yapılabilir. Bu bileşim, atom orbitalleri dalga fonksiyonlarının toplamları yada farkları şeklindedir. H₂ gibi iki atomlu moleküller için bu tip fonksiyonlar, (1.46)'deki gibidir.

$$\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b \quad (1.46)$$

Burada Ψ ; molekül orbitali dalga fonksiyonu, Ψ_a ile Ψ_b ; atom orbitalleri dalga fonksiyonları ve c_a ile c_b ise değişken katsayılarıdır. Katsayılar, her bir orbitale ve onların enerjilerine bağlı olarak artı ya da eksi olabilir, birbirlerine eşit olabilir ya da eşit olmayabilir. İki atom arasındaki uzaklık azalırken, bunların orbitalleri, örtüşme bölgesinde her iki atomdan gelen elektronlar ile büyük olasılıkla örtüşür. Sonuç olarak molekül orbitalleri oluşur. Bağ yapan molekül orbitallerindeki elektronlar çekirdekler arasındaki bölgede bulunurlar ve elektronlar ile iki artı yüklü çekirdek arasındaki elektrostatik kuvvetler atomları bir arada tutar.

Bağlanma ile sonuçlanacak uygun örtüşme için üç koşulun sağlanması gereklidir:

1. Orbitalerin simetrisi uygun ve örtüşecek loplara Ψ faz işaretleri aynı olmalıdır.
2. Atom orbitallerinin enerjileri birbirine yakın olmalıdır. Enerjiler büyük ölçüde farklı olduğunda, molekül orbitallerinin oluşumuyla ilgili enerjideki net azalma bağlanma için yeterli olamaz.
3. Atomlar birbirlerine orbitallerin etkin bir şekilde örtüşmesini sağlamak üzere yeterince yakın, buna karşılık diğer elektronların veya çekirdeklerin birbirini itme kuvvetlerine sebep olmayacak kadar da uzak olmalıdır.

Bu koşullar oluştuğunda, dolu molekül orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi, örtüşmeden önceki atom orbitallerindeki elektronların toplam enerjisinden daha düşük

olacaktır. Bu nedenle oluşan molekül, molekülü oluşturan atomlardan daha düşük bir toplam enerjiye sahiptir.

1.3.1.1. H₂'deki Bağlanma

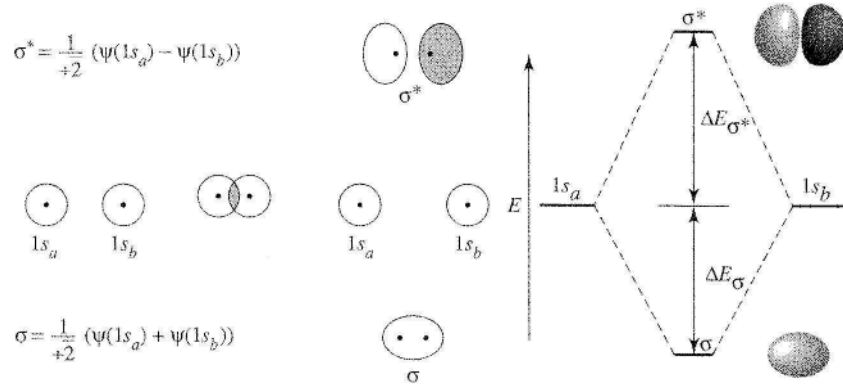
Bağlanmada sadece dolu atomik orbitaller göz önüne alınır. Bu nedenle, H₂ için molekül orbitalleri oluşturmak üzere her bir hidrojen atomunun 1s atomik orbitalleri yeterlidir. Farklandırmak için hidrojen atomlarını *a* ve *b* olarak işaretlenerek, atom orbital dalga fonksiyonları $\Psi(1s_a)$ ve $\Psi(1s_b)$ şeklinde tanımlanabilir. İki atomun birbirlerine, elektron bulutlarının örtüşüp moleküle ait büyük elektron bulutları içinde karışıp kayboluncaya dek yaklaştığı düşünülür.

Oluşan molekül orbitalleri, atom orbitallerinin doğrusal bileşimidir, iki orbitalin toplamı ve farkı şöyledir:

$$\Psi(\sigma) = N[c_a \Psi(1s_a) + c_b \Psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(1s_a) + \Psi(1s_b)] \quad (H_a + H_b) \quad (1.47)$$

$$\Psi(\sigma^*) = N[c_a \Psi(1s_a) - c_b \Psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(1s_a) - \Psi(1s_b)] \quad (H_a - H_b) \quad (1.48)$$

Burada, N; normalizasyon faktörü ($\int \Psi \Psi^* d\tau = 1$ sağlamak için) ve c_a ile c_b ise değişken katsayılarıdır. Hidrojen molekülünde, her iki atom orbitalleri aynı olduğundan, katsayılar da hemen hemen özdeşdir. Aslında daha ayrıntılı hesaplamalarda, σ^* orbitalindeki katsayının σ orbitalindekinden daha büyük olduğunu ortaya koyulmuştur fakat, basit yaklaşımda bu farkın ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu söylenebilir. Özdeş atomlar için $c_a = c_b = 1$ ve $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$ olarak alınır. Bu orbitaller Şekil 19'da gösterilmiştir.



Şekil 19. Hidrojenin 1s orbitallerinin oluşturduğu molekül orbitalleri [7, 8]

Bu diyagramda, orbital loplalarının işaretleri açık ve koyu renklerle gösterilmiştir. Açık ve koyu loplara Ψ dalga fonksiyonunun zıt işaretlerini belirtir. Atom orbitalleri için dalga fonksiyonunun işaret seçimi keyfidir. Molekül orbitalleri oluşurken bu işaretler önem kazanır çünkü aynı işaretli olan loplara örtüşmesi ile bağlanma gerçekleşir. Şekilde sağ taraftaki diyagramlarda açık ve koyu renkler dalga fonksiyonunun zıt işaretlerine karşılık gelir.

σ molekül orbitali, iki atom orbitalinin toplamı olduğundan ($\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(1s_a) + \Psi(1s_b)]$), her iki atom orbitalinin dalga fonksiyonu da katkıda bulunarak çekirdekler arasındaki bölgede elektron yoğunluğunu artırır. Buna bağ molekül orbitali veya bağ yapan molekül orbitali denir ve başlangıçtaki atom orbitallerinden daha düşük enerjiye sahiptir. Bağ molekül orbitallerindeki elektronlar çekirdekler arasında yoğunlaşır, çekirdekleri çekerler ve bunları bir arada tutarlar.

σ^* molekül orbitali, iki dalga fonksiyonunun farkıdır ($\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(1s_a) - \Psi(1s_b)]$).

Bunun anlamı çekirdekler arasındaki bölgede elektron yoğunluğunun sıfırdır olmasıdır (yani, bir düğüm düzlemi mevcuttur). Buna karşıbağ molekül orbitali denir ve enerjisi başlangıçtaki atom orbitallerinden daha yüksektir. Karşıbağ molekül orbitalleri, çekirdekler arasında bir ya da daha fazla düğüm düzlemine sahiptir. Bu orbitallerdeki elektronlar atomlar arasında karşılıklı itmeye neden olurlar. Bir karşıbağ orbitali ile atom orbitalleri arasındaki enerji farkı, bir bağ orbitali ile atom orbitalleri arasındaki enerji farkından biraz daha büyüktür.

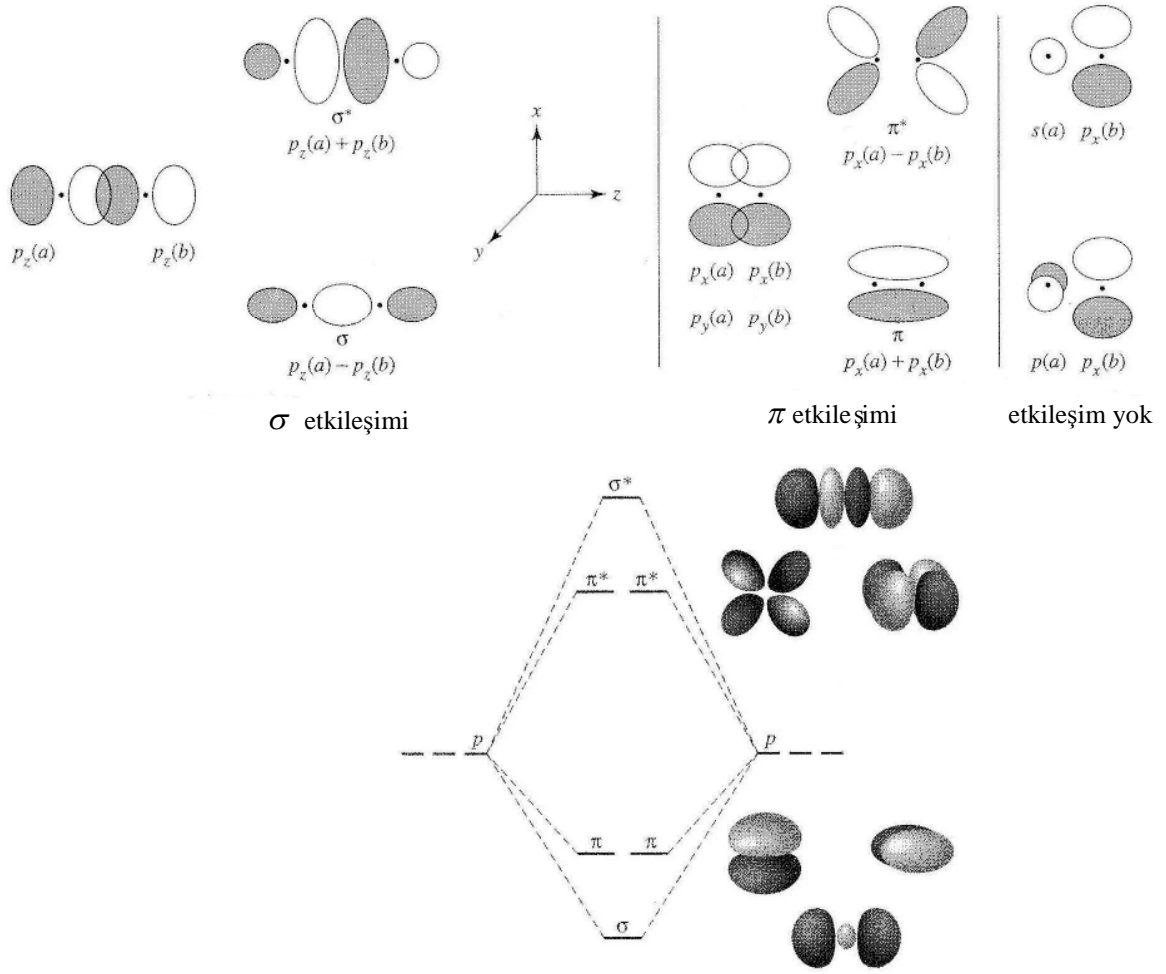
Bağ yapmayan molekül orbitalleri de mevcuttur. Bir bağ yapmayan molekül orbitalinin enerjisi aslında bir atom orbitalinin enerjisidir. Çünkü bir atom orbitali diğer atom ile bağ yapmaya uygun simetriye sahip olmayabilir veya molekül orbitalinin enerjisi, kendisini oluşturan atom orbitalininkine yakın olabilir.

σ (sigma) gösterimi, çekirdekleri birleştiren doğru etrafındaki dönmeye göre simetrik orbitalleri temsil eder. Yıldız işareti genellikle daha yüksek enerjili orbitaller olan karşı bağ orbitallerini temsil etmek için kullanılır.

H_2 için verilen grafik iki orbitalin birleşimi için genel bir örnektir: iki atom orbitali, iki molekül orbitali oluşturmak üzere birleşir, bu orbitallerden biri düşük enerjili bağ yapan molekül orbitali, diğeri yüksek enerjili karşıbağ molekül orbitalidir. Değişmezlik kuralına göre, orbitallerin sayılarına bakmaksızın, oluşan molekül orbitallerinin sayısı, başlangıçtaki atom orbitallerinin sayısına eşit olmalıdır.

1.3.2. p Orbitallerinden Oluşan Molekül Orbitalleri

p orbitallerinden oluşan molekül orbitalleri, p orbitallerine ait dalga fonksiyonlarının cebirsel işaret içermesi ve simetrisi nedeniyle daha karmaşıktır. Aynı işaretli iki orbital örtüştüğünde, iki orbitalin toplamı örtüşme bölgesindeki elektron olasılığını artırırken, zıt işaretli iki lop örtüştüğünde örtüşme bölgesinde elektron olasılığı azalır. Şekil 19'da H_2 molekülünde 1s orbitallerinin toplamı ve farkı için bu durum görülmektedir. Benzer etkiler p orbitallerinin örtüşmesi sonucunda da oluşur. p orbitalleri ile s ve p orbital bileşimi ile oluşan molekül orbitalleri Şekil 20'de görülmektedir.



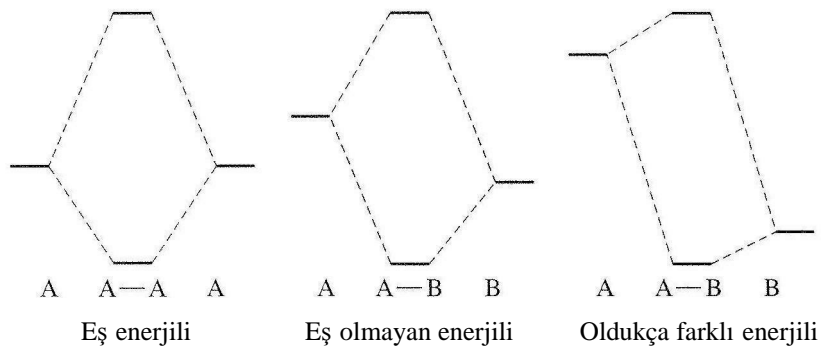
Şekil 20. p Orbitalerinden oluşan molekül orbitalleri [7, 8]

İki atomlu örneklerde çekirdekleri birleştiren eksen, z eksen, olarak seçilir. Belirli bir molekül için eksenler oluşturulduktan sonra değiştirilemezler. z eksenleri aynı doğrultuda seçilen iki atomda σ orbitallerini oluşturmak için, p_z orbitalleri birbirinden çıkartılır ve σ^* orbitallerini oluşturmak için ise toplanır. Oluşan σ ve σ^* orbitalleri, z eksen etrafında dönme işlemine göre simetriktir ve çekirdekleri birleştiren doğruya dik düğüm düzlemi içerirler. Aynı yaklaşım p_x ve p_y orbitallerine uygulandığında, şekilde gösterildiği gibi π ve π^* orbitalleri elde edilir. π (pi) bağı, bağ eksen etrafında C_2 dönme işlemi ile işaret değiştirir. s orbitallerinde olduğu gibi, aynı işaretli iki lobun örtüşmesi elektron yoğunluğunu artırır, zıt işaretli iki lobun örtüşmesi ile bir düğüm düzlemi oluşur ve burada elektron yoğunluğu sıfırdır. Ayrıca, atom orbitallerindeki düğüm düzlemleri molekül orbitallerinde de benzer düğüm düzlemlerinin oluşmasına neden olur. π^* karşıbağ orbitali, genişlemiş d orbitaline benzer dört lopa sahiptir.

$s + p_x$ örneğinde olduğu gibi aynı ve zıt işaretli iki orbital eşit olarak örtüştüğünde bağ ve karşıbağ etkileri birbirini yok eder ve hiç bir molekül orbitali oluşmaz. Bir başka deyişle orbitallerin simetritelerinin uygun olmaması birleşmeyi engeller. Bir atom orbitali, diğer atom orbitallerinin herhangi biri ile simetri yönünden uyuşmazsa bir bağ yapmayan orbital oluşur. Aynı çekirdekli iki atomlu moleküller sadece bağ ve karşıbağ molekül orbitallerine sahiptir.

p_x , p_y ve p_z orbital çiftleri ayrı ayrı incelenecektir. Her çiftin z ekseni sağ tarafa doğru artı yönünde seçilmiştir. p_z orbitallerinden oluşan bağ orbitali, s orbitallerinden oluşan bağ orbitali ile aynı simetriye sahiptir (σ), benzer şekilde p_z orbitallerinden oluşan karşıbağ orbitali, s orbitallerinden oluşan karşıbağ orbitali ile aynı simetriye sahiptir. p_y orbitalleri birbiri ile toplandığında π bağ orbitali ve çıkarıldığında π^* karşıbağ orbitali oluşur, p_x orbitalleri için de benzer durum söz konusudur.

Molekül orbitali oluşturmak üzere etkileşecek atom orbitallerinin bağl enerjileri değerleri de bağlanmada oldukça önemlidir. İki atomik orbitalin enerjileri birbirine eşit ise etkin bir örtüşme meydana gelir ve oluşan bağ orbitalinin enerjisi, kendisini oluşturan atom orbitallerinin enerjilerine kıyasla oldukça düşük, karşıbağ orbitalinin enerjisi de kendisini oluşturan atom orbitallerinin enerjisinden oldukça yüksektir. Atomik orbitaller farklı enerjilere sahip olduğunda, etkileşme eşit enerjili duruma göre daha azdır. Enerji farkı açıldıkça etkileşme de giderek azalır. Bu durum Şekil 21’de görülmektedir.



Şekil 21. Enerji uyumu ve molekül orbital oluşumu [7, 8]

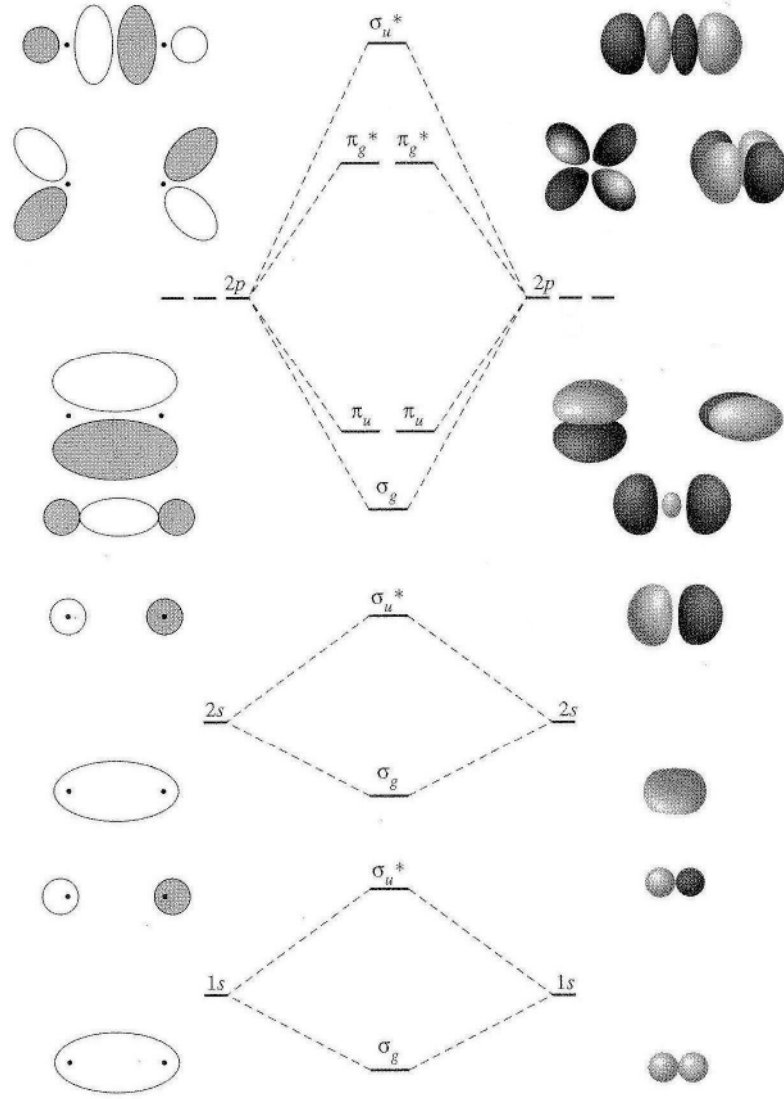
1.3.3. İki Atomlu Moleküllerde Bağlanma

Lewis'in elektron-nokta diyagramları (O_2 'nin paramanyetik oluşunu açıklayamamasını saymazsak), N_2 , O_2 ve F_2 'un yapısını açıklaya yetmektedir. Bu durum, C_2 ve oktet kuralından sapan Li_2 , Be ve B_2 için geçerli değildir. Şekil 22'de ilk on elementin aynı çekirdekli iki atomlu molekülleri için molekül orbitallerinin tamamı verilmektedir. Diyagramda sadece aynı enerjili atom orbitalleri arasındaki etkileşimleri içeren molekül orbitallerinin enerji seviyeleri gösterilmektedir. Molekül orbitallerinin enerjileri artan atom numarası ile değişir. Periyodik çizelgede daha ağır atomlar için molekül orbital enerjileri daha düşük olsa bile genel model aynı kalır.

Elektronların molekül orbitallerine yerleştirilmesinde, atom orbitallerinin doldurulmasında kullanılan kurallar olan Aufbau kuralı (düşük enerjiden yüksek enerjili orbitale doğru doldurulma) ve Hund kuralı (en fazla spin çokluğu oluşturma ve aynı kuantum setine sahip iki elektronun bulunması) aynen uygulanır. Bağ elektronlarının toplam sayısı ile karşıbağ elektronlarının toplam sayısı arasındaki farkın yarısı, bağ sayısını (bağ derecesi) verir:

$$\text{Bağ derecesi} = \frac{B.O.E.S. - K.B.O.E.S}{2} \quad (1.49)$$

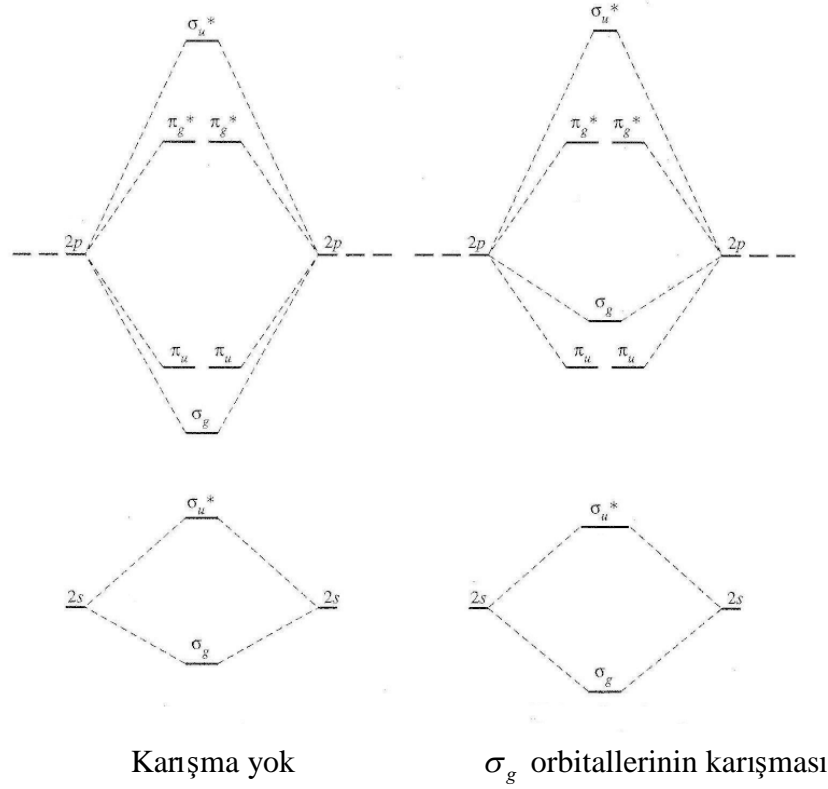
Örneğin; O_2 molekülünün bağ orbitallerinde toplam 10 elektron, karşıbağ orbitallerinde toplam 6 elektron vardır. Bu durumda bağ derecesi 2'dir, yani bir çift bağa sahiptir. Sadece değerlik elektronlarının oluşturduğu molekül orbitallerindeki elektronların sayılması aslında bağ derecesini bulmada yeterlidir. Çünkü 1s orbitallerinden oluşan bağ ve karşıbağ orbitallerinin bağlanmaya net bir katkısı yoktur. Şu halde oksijenin değerlik kabuğundaki elektronlardan oluşan bağ orbitallerinde 8 ve karşıbağ orbitallerinde 4 elektron olduğuna göre bağ derecesi 2'dir. Şekil 22'de görülen g ve u alt indisleri orbitallerin enerjilerine bağlı olmayıp onları sadece simetri yönünden farketmeye yarar. Orbital evirme işlemine göre simetrikse g (gerade), antisimetrikse u (ungerade) alt indisi koyulur.



Şekil 22. İlk on element için molekül orbitalleri [7, 8]

1.3.3.1. Orbital Karışması

Energileri birbirine benzer ama eşit olmayan orbitaller uygun simetrilere sahip ise etkileşirler. Burada bu etkileşimi analiz eden iki yaklaşım vardır. Bunların birinde, oluşan molekül orbitalleri etkileşir diğ erinde ise doğrudan atom orbitalleri etkileşir. Aynı simetrik ve benzer enerjilere sahip iki molekül orbitali etkileştiğinde düşük enerjili orbitalin enerjisi daha çok azalır, buna karşılık yüksek enerjili orbitalin enerjisi, daha çok artar. Örneğin, aynı çekirdekli iki atomlu moleküllerde $\sigma_g(2s)$ ve $\sigma_g(2p)$ orbitallerinin her ikisi de sigma simetrisine sahiptir ve her iki orbital evirme işlemine göre simetriktir.



Şekil 23. Molekül orbitalleri arasındaki etkileşim [7, 8]

Şekil 23’de görüldüğü gibi bu orbitaller $\sigma_g(2s)$ ’in enerjisini azaltmak ve $\sigma_g(2p)$ ’nin enerjisini arttırmak için etkileşirler. Benzer şekilde $\sigma_u(2s)$ ve $\sigma_u(2p)$ orbitalleri etkileşerek $\sigma_u(2s)$ ’in enerjisini azaltırken $\sigma_u(2p)$ ’nin enerjisini artırır. Bu olguya orbital karışması denir. Benzer enerjili molekül orbitalleri arasında sadece uygun simetrlili molekül orbitalleri arasındaki karışma dikkate alınmalıdır. Bu karışma Şekil 22’de verilen molekül orbitallerinde ihmal edilmiştir. Aynı simetrlili iki molekül orbitali karıştığında, daha yüksek enerjili olan biraz daha yükseğe ve düşük enerjili olan daha düşük enerjiye kayar.

Diğer yaklaşım için, benzer enerjilere sahip dört atom orbitalinin (iki $2s$ ve iki $2p_z$) birleşmesinden oluşan dört molekül orbitali dikkate alınacak olursa, oluşan molekül orbitalleri aşağıdaki genel şekle sahiptir. Burada a ve b iki ayrı atomu belirtir

$$\Psi = c_1\Psi(2s_a) \pm c_2\Psi(2s_b) \pm c_3\Psi(2p_a) \pm c_4\Psi(2p_b) \quad (1.50)$$

Aynı çekirdekli moleküller için dört molekül orbitalinin her birinde $c_1 = c_2$ ve $c_3 = c_4$ dır. En düşük enerjili molekül orbitali, daha büyük c_1 ve c_2 değerlerine sahipken, en yüksek enerjili molekül orbitali daha büyük c_3 ve c_4 değerlerine sahiptir, ortadaki iki molekül orbitalinin katsayıları ise bu dört katsayımın arasındaki değerlere sahiptir. Bu dört orbitalin simetrisi, karışma olmadan önceki durumun aynıdır. Fakat bunların şekilleri s ve p karakterlerinin karışması yüzünden kısmen değişmiştir. Ayrıca, üstteki iki orbitalin enerjisi daha yükseğe ve alttaki iki orbitalin enerjisi daha düşüğe kaymıştır.

Görüleceği gibi, s-p karışımı, molekül orbitallerinin enerjisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Örneğin, ikinci periyodun ilk kısmında (Li_2 'den C_2 'ye) 2p orbitallerinden oluşan σ orbitali, 2p orbitallerinden oluşan π orbitallerinden daha yüksek enerjiye sahiptir. Karışma yokken bunun tersine bir durum beklenir. B_2 ve C_2 için bu durum, moleküllerin manyetik özelliklerini etkiler. Ayrıca, karışma kimi orbitallerin bağ ve karşıbağ doğasını değiştirir. Orta enerjili bir orbital kısmen bağ, kısmen de karşı bağ karakterine sahip olabilir ve bağ yapımına katkıları azdır. Fakat bazı durumlarda, enerjileri ve küçük katkıları nedeniyle bağ yapmayan orbitaller olarak düşünülebilir. Her orbital, elektron dağılımları ve gerçek enerji değerlerine göre ayrı ayrı düşünülmelidir.

Aynı çekirdekli iki atomlu molekül örneklerine geçmeden önce, moleküllerin manyetik özelliklerini hatırlatmakta yarar vardır. Paramanyetik bileşikler, bir ya da daha fazla çiftlenmemiş elektrona sahiptir, bu nedenle bir mıknatıs gibi davranırlar ve dış bir manyetik alan tarafından çekilirler. Diamanyetik bileşiklerin ise orbitallerinde yalnız elektron yoktur ve manyetik alan tarafından zayıfça itilirler. Bir molekülün manyetik özelliğinin bilinmesi, elektronların orbitallere dağılımı hakkında önemli ipuçları sağlar.

1.3.3.2. Aynı Çekirdekli İki Atomlu Moleküller

1.3.3.2.1. H_2 [$\sigma_g^2(1s)$] Molekülü

Bu molekül, iki atomlu moleküllerin en basitidir. Şekil 19'daki molekül orbital modeline göre bir elektron çifti içeren tek bir σ bağına sahiptir. Düşük basınçlı gaz boşalım sistemlerinde, 0,5 bağ derecesine sahip iyonik türler H_2^+ saptanmıştır. Beklendiği gibi, bu iyon hidrojenden daha kararsızdır ve de bağ uzunluğu 106 pm'dir.

1.3.3.2.2. He₂ [$\sigma_g^2 \sigma_g^{*2}(1s)$] Molekülü

Molekül orbital modeline göre, He₂ molekülünün bağ orbitalinde iki ve karşıbağ orbitalinde iki elektron bulunur. Net bağ derecesi sıfırdır, yani bağ oluşmaz. He asal gazı, diğer soy gazlar gibi, serbest atomlar şeklinde bulunur. He₂ molekülüne, çok düşük basınç ve düşük sıcaklıkta molekül ışınlarında rastlanmıştır ama çok düşük bağ enerjisine sahiptir (0,01 J/ mol den az).

1.3.3.2.3. Li₂ [$\sigma_g^2(2s)$] Molekülü

Şekil 24'de görüldüğü gibi, Li₂ molekülünün bağ derecesi 1'dir. Yani lityum atomları arasında tekli bir bağ bulunur. Gaz fazında Li₂ molekülleri mevcuttur.

1.3.3.2.4. Be₂ [$\sigma_g^2 \sigma_g^{*2}(2s)$] Molekülü

Be₂ molekülü eşit sayıda bağ ve karşıbağ elektronuna sahiptir. Dolayısıyla bunların farkının yarısı sıfıra eşit olacağından bağ derecesi sıfır olur. Bunun anlamı; Be₂ molekülü oluşamaz.

1.3.3.2.5. B₂ [$\pi_u^1 \pi_u^1(2p)$] Molekülü

B₂ molekülü, s ve p orbitallerinin karışması ile enerji seviyesi kaymasının güzel bir örneğidir. Molekül orbital modelinin, Lewis nokta gösteriminden daha üstün olduğu gösteren önemli bir örnektir. Katı bor oldukça karmaşık bağlanma tarzı ile çeşitli şekillerde bulunurken, B₂ molekülü halinde ise ancak gaz fazında mevcuttur. Paramanyetik olan B₂ molekülünün Şekil 24'de görüldüğü gibi, π orbitallerindeki iki adet çiftlenmemiş elektron bulunur. Lewis'in elektron nokta modeli, bu molekülün paramanyetik davranışını açıklayamaz.

Karışma yokken (yani Şekil 23'deki 1. duruma göre), $\sigma(2p)$ orbitali, $\pi(2p)$ orbitallerinden daha düşük enerji değerine sahip olacaktır. Bu durumda B₂ molekülün en yüksek enerjili iki elektronu $\sigma(2p)$ orbitaline karşıt spinli olarak yerleşmesi ve molekülün

diyamanyetik olması beklenir. Halbuki, σ (2s) ve σ (2p) orbitallerinin karışması ile (Şekil 23'deki 2. durum), σ (2s) orbitalinin enerjisi azalırken, σ (2p) orbitalinin enerjisi π (2p) orbitallerinin üzerine çıkar. Bu durumdaki enerji seviyeleri Şekil 24'de verilmektedir. Sonuç olarak, son iki elektron eş enerjili π orbitallerine paralel spinli olarak yerleşir ve molekülün paramanyetik oluşu teorik olarak da ispatlanmış olur.

1.3.3.2.6. C_2 [$\pi_g^2 \pi_g^2$ (2p)] Molekülü

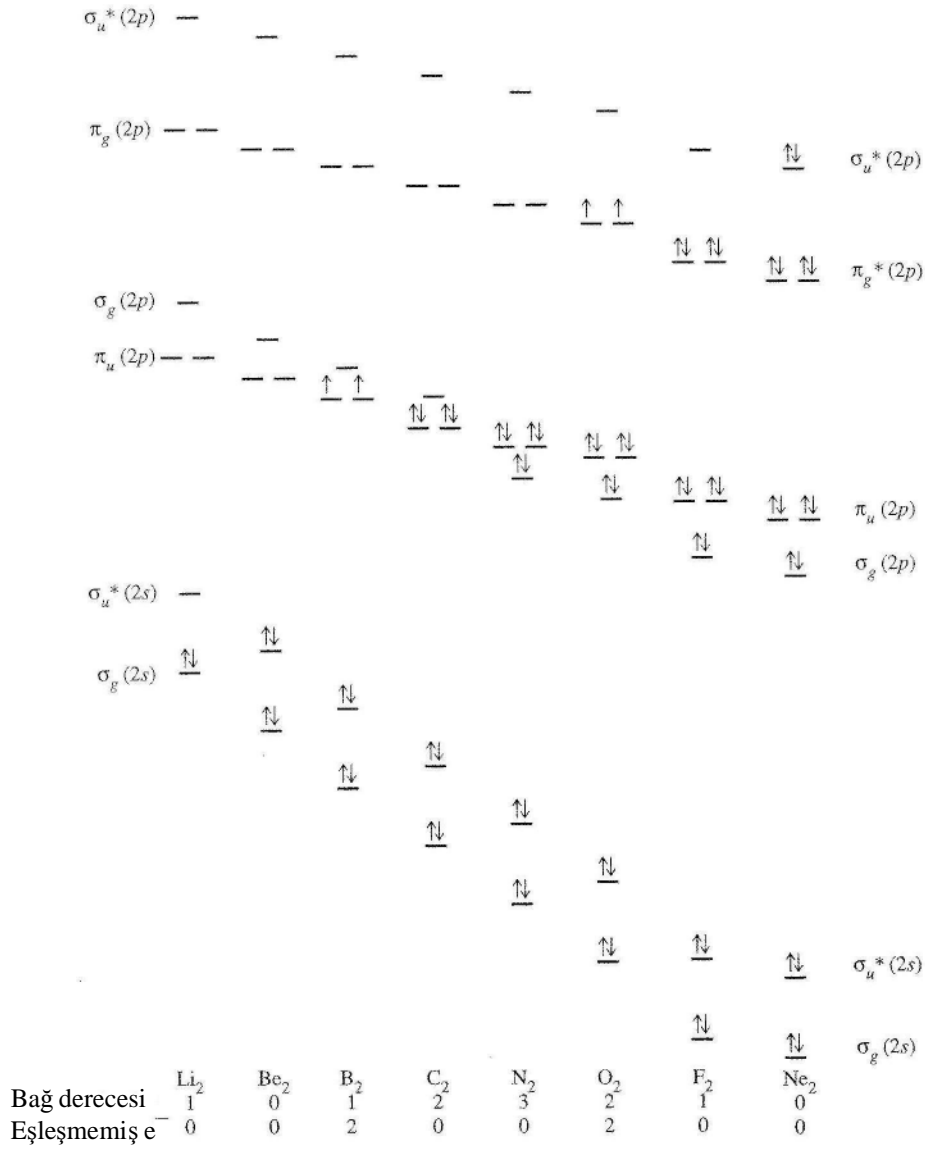
Molekül orbital modeline göre, C_2 molekülü diyamanyetik olup, π simetrisine sahip iki tane bağı (çift bağ) vardır. Bu istisnai bir durumdur, çünkü bu modele göre C_2 'nin hiç σ bağı olmadan iki tane π bağına sahip olması anlamına gelir.

Asetilit iyonu (C_2^{-2}), özellikle alkali, toprak alkali ve lantanitlerle yaptığı kompleksleri ile iyi bilinmektedir. Molekül orbital modeline göre C_2^{-2} iyonunun bağ derecesi 3 olmalıdır. Nitekim asetilen (C_2H_2) ve kalsiyum karbürdeki (CaC_2) C—C bağ uzunluklarının birbirine yakın olması bu öngörüü destekler (C_2H_2 'de bu bağıın uzunluğu 120,5 pm [13], CaC_2 'de ise 119,1 pm [14]).

1.3.3.2.7. N_2 [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2$ (2p)] Molekülü

N_2 molekülü, hem Lewis'in modeline hem de molekül orbital modeline göre bir tane üçlü bağına sahiptir. Bu durum, çok kısa N—N bağ uzunluğu (109,8 pm) ve oldukça yüksek bağ enerjisi (945 kJ/mol) ile uyum içindedir.

Atom orbitallerinin enerjisi çekirdek yükü (Z)'nin artması ile azalır. Perdeleme etkisi ve elektron-elektron itmesi ile Z artarken 2s ile 2p orbital enerjileri arasındaki farkın açılmasına neden olur. Bu durum Şekil 24'de görülmektedir. Bu enerji farkı sırasıyla bor için 5,7 eV, karbon için 8,8 eV ve azot için 12,4 eV dur. Sonuç olarak, N_2 'nin σ (2s) ve σ (2p) orbitalleri, B_2 ve C_2 moleküllerinin aynı cins orbitallerine nazaran daha az etkileşir veya karışır. Yine σ ve π enerjileri birbirine çok yakındır. Aslında bu orbitallerin enerji düzeyi sıralaması hala tartışmalıdır.



Şekil 24. İkinci periyottaki aynı çekirdekli iki atomlu moleküllerin enerji seviyeleri [7, 8]

1.3.3.2.8. O₂ [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^{*1} \pi_g^{*1} (2p)$] Molekülü

O₂ molekülü paramanyetiktir. Bu durum, Lewis'in B₂'nin paramanyetik oluşunu açıklayamaması durumu ile aynıdır. Molekül orbital modelinde, oksijen molekülünün sahip olduğu en yüksek enerjili iki elektronun, eş enerjili π_g^* orbitallerinde paralel spinli olarak bulunur. Bu durum oksijen molekülünün manyetik davranışını doğru olarak açıklamaya yeter.

İki atomlu oksijenin O_2^+ , O_2^- , O_2^{-2} şeklinde çeşitli iyonik türleri bilinmektedir. Tablo 6'da oksijen molekülü ve onun iyonik türlerinin, çekirdekleri arasındaki uzaklık verilmektedir. Bu uzaklıklar molekül orbital modeli ile öngörülen bağ derecesi ile uyum halindedir.

Tablo 6. Oksijen molekülü ile iyonik türlerinin bağ uzunlukları ile bağ dereceleri [9,10]

Tür	Bağ derecesi	Çekirdekler arası uzaklık (pm)
O_2^+ (dioksijenil) [15]	2,5	112,3
O_2 (dioksijen) [16]	2,0	120,07
O_2^- (süperoksit)	1,5	128-132
O_2^{-2} (peroksit)	1,0	150-151

1.3.3.2.9. F_2 [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^{*2} \pi_g^{*2} (2p)$] Molekülü

F_2 için molekül orbital modeli, tek bir flor-flor bağı öngörür. Bu durum molekülün deneysel verilen ile uyumludur ve molekül diyamanyetik özelliğe sahiptir. N_2 , O_2 ve F_2 moleküllerindeki net bağ derecesi, karışma dikkate alınsın ya da alınmasın aynıdır. Fakat dolu orbitallerin sıralaması farklıdır. $\sigma_g(2p)$ ve $\pi_g(2p)$ orbitallerinin enerjilileri birbirine çok yakın olduğundan bu orbitaller kolayca yer değiştirebilir. Her iki orbitalde ufak bir değişme bunların yerini değiştirebilir.

Atomların 2s ve 2p orbitalleri arasındaki enerji farkı artan çekirdek yükü ile artar, bu fark borda 5,7 eV florda ise 27,7 eV dur. Bu fark büyüdükçe, s ile p orbitalleri arasındaki etkileşimi azalır ve molekül orbitalleri beklenen sıralamasına döner.

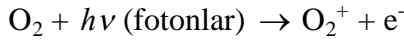
1.3.3.2.10. Ne_2 [$\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^{*2} \pi_g^{*2} \sigma_u^{*2} (2p)$] Molekülü

Tüm molekül orbitalleri tamamen dolu olduğundan, bağ ve karşı bağ elektronları eşit sayıdadır. Bu durum bağ derecesinin sıfır olması anlamına gelir. Ne_2 molekülü kararlı değildir ve doğada bulunmaz, sadece tepkimelerde ara ürün şeklinde tespit edilebilir.

Molekül orbital kuramının bir başarısı O₂ için iki eşleşmemiş elektronu öngörmesidir. Bilindiği gibi, oksijen paramanyetikdir. Önceki bağ kuramları bu olguyu açıklayabilmek için özel bir "üç-elektron bağı" kuramını öne sürmüşlerdir [17]. Halbuki, molekül orbital kuramı, eşleşmemiş elektronları doğrudan göstermektedir. Daha önce açıklandığı gibi, deneyler B₂'nin paramanyetik ve C₂'nin diyamanyetik olduğunu göstermiştir. Molekül orbital kuramı bu durumu açıklamak için σ_g ve π_g orbitallerinin enerjilerini kaydırmaktadır, böylece yeni bir orbital veya bağ türüne ihtiyaç duymaz.

1.3.3.2.11. Fotoelektron Spektroskopisi

Fotoelektron spektroskopisi, orbital enerjilerini doğrudan tespit etmeye yarayan yöntemlerden biridir [18]. Bu teknikle elektronlar, ultraviyole veya x ışınları ile molekülden kopartılır. Kuramsal sonuçları test etmek için molekül orbital sıralamasını deneysel olarak tayin etmek yararlı olur.



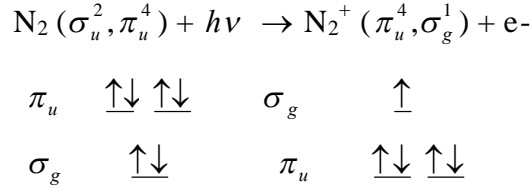
Gelen fotonların enerjisi ile çıkan elektronların kinetik enerjisi arasındaki fark elektronun iyonlaşma enerjisini bir başka deyişle bağlanma enerjisini verir.

$$\text{İyonlaşma enerjisi} = h\nu (\text{fotonlar}) - \text{çıkan elektronların kinetik enerjisi} \quad (1.51)$$

Morötesi ışın, x ışınlarına nazaran daha zayıf olduğundan genellikle gaz fazındaki molekülün değerlik elektronlarını iyonlaştırır. X-ışınları ise enerjisi daha yüksek olduğundan, her fiziksel halde, içteki elektronları da kopartabilir. Şekil 25 ve Şekil 26, N₂ ve O₂'nin fotoelektron spektrumları ile iyonların en yüksek enerjili molekül orbitallerini göstermektedir. Düşük enerjili pikler, yüksek enerjili orbitallere aittir. Bunun anlamı elektronları uzaklaştırmak için dana az enerji gerekir.

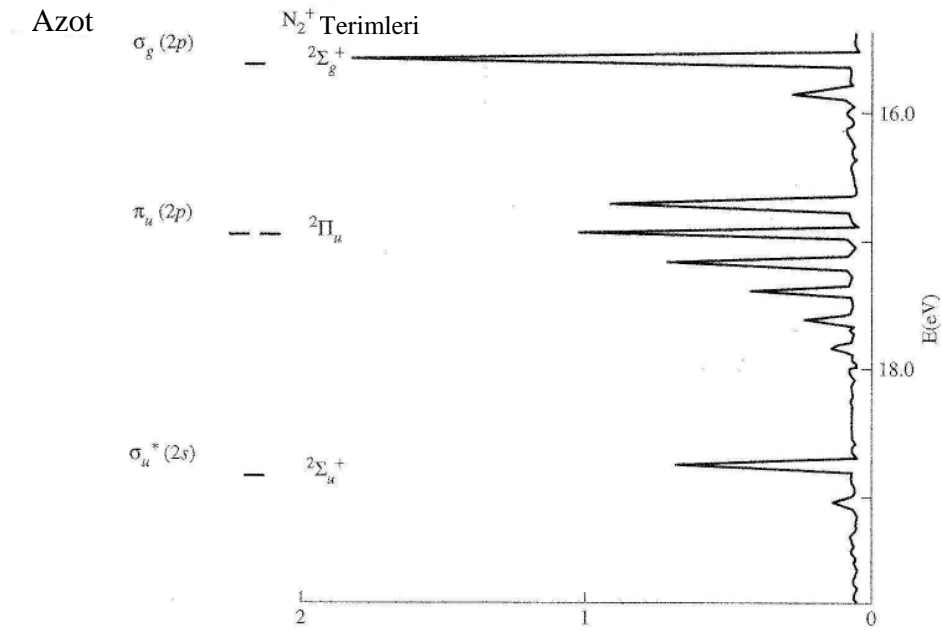
Esas itibariyle iyonlaşmış molekülün enerji düzeylerinin, yüksüz molekülün enerji düzeyleri ile aynı olduğu varsayılırsa, gözlenen enerjiler ile molekül orbital enerjileri arasında doğrudan ilişki kurulabilir. Bu varsayım her durumda doğru kabul edilemez. Kimi moleküllerde, bir elektron uzaklaştığında orbital enerjileri kayabilir, bu durumda artı yüklü

iyondaki orbitallerin enerji seviyeleri yüksüz molekülünkünden farklı olacaktır. İlk temel durumdan son duruma doğru toplam enerji ölçümü ile enerjide herhangi bir yeniden düzenlenme olup olmadığı spektrumda gözlemlenebilir. Kuramsal öngörülerle deneysel verilerin karşılaştırılmasında bu durum dikkate alınmalıdır. Azot, bu yeniden düzenlenmenin iyi bir örneğidir. N₂ için yapılan basit hesaplamalara göre, σ_g orbitalinin enerjisi π_u 'nin kinden daha yüksektir; daha ayrıntılı hesaplamalar ise, π_u 'nin enerjisinin daha yüksek olduğunu gösterir [19]. Aslında bu iki orbitalin enerjileri birbirine çok yakındır. Şekil 25'deki fotoelektron spektrumuna göre π_u orbitalinin enerjisi daha düşüktür. Fotoelektron spektrumu ile ayrıntılı hesaplamalar arasındaki bu uyumsuzluk iyonlaşmanın dikkate alınması ile çözümlenebilir.

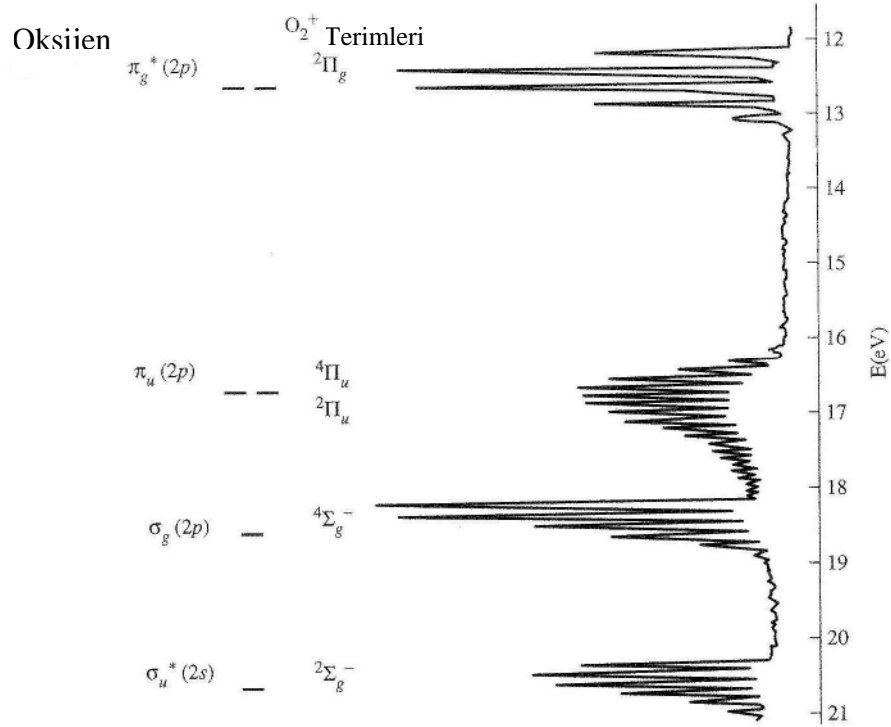


N₂ molekülünün orbital sıralaması aslında beklendiği gibi, σ_g orbitalinin enerjisi π_u 'nin enerjisinden daha düşüktür. N₂⁺ iyonunda ise bu iki molekül orbitali yer değiştirir. Fotoelektron spektrumunda görülen enerjiler bu ikisinin bir karışımı olup, sonuç N₂⁺ iyonunun enerji sıralamasına benzer.

Oksijenin fotoelektron spektrumlarından elde edilen enerji sıralaması beklenen bir durumdur. Bu moleküller için σ_g ve π_u molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı büyük olduğu için iyonlaşma ile orbitaller arasındaki enerji sıralaması değişmez. Azot ve oksijenin fotoelektron spektrumları Şekil 25'de ve Şekil 26'da verilmiştir.



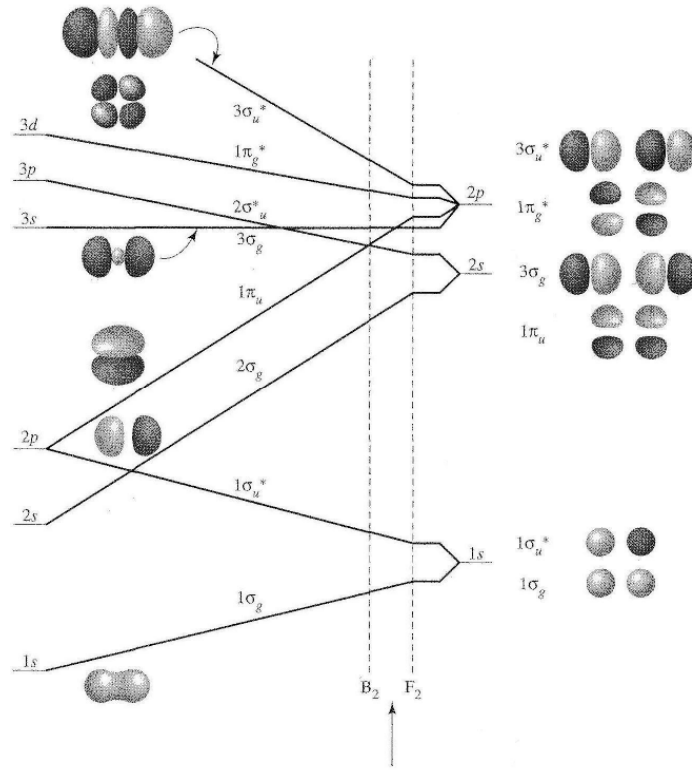
Şekil 25. Azot'un fotoelektron spektrumu [7, 20]



Şekil 26. Oksijen'in fotoelektron spektrumu [7, 21]

1.3.3.2.12. Korelasyon (İlinti) Diyagramları

Aynı simetrlili orbitallerin karışması başka moleküllerde de rastlan bir olgudur. Bununla alakalı olarak teorik bir korelasyon diyagramı [22] Şekil 27’de görülmektedir. Bu diyagramın sağ tarafında, atomlar birbirlerinden aralarında hiç bir etkileşim olmayacak kadar uzaktır. Sol tarafta ise atomlar arası uzaklık sıfırdır ve iki çekirdek tek bir çekirdekmiş gibi görülmektedir. Bu diyagramda sağdan sola doğru gidildikçe, teorik olarak orbital enerjilerindeki değişimler görülebilir. En basit örnek soldaki bir helyum atomu ile sağdaki iki hidrojen atomuna aittir. İki atomun tek atom şeklinde birleşmesi yüksek enerji fiziği alanı dışında doğal koşullarda kesinlikle mümkün değildir. Bu diyagram, eğer birleşme olsaydı, orbitaldeki değişmelerin nasıl olacağını göstermek açısından önemlidir.



Şekil 27. Aynı çekirdekli diatomik moleküller için ilinti diyagramı [7, 8]

Sağdakiler, iki atomun her biri için bilinen 1s, 2s ve 2p atom orbitalleridir. Atomlar birbirine yaklaşırken bunların atom orbitalleri etkileşirler ve molekül orbitallerini oluşturur. 1s orbitallerinden $1\sigma_g$ ile $1\sigma_u^*$, 2s orbitallerinden $2\sigma_g$ ile $2\sigma_u^*$ ve 2p

orbitallerinden $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $1\pi_g^*$ ile $3\sigma_u^*$ molekül orbitalleri oluşur. Atomların birbirlerine yaklaştıkça, karşıbağ molekül orbitallerinin enerjisi artarken bağ yapan molekül orbitallerin enerjisi azalır. En solda, molekül orbitalleri atom orbitallerine dönüşür, fakat çekirdek yükü iki katına çıkmıştır.

Molekül orbitalleri ile birleşmiş atomun, atom orbitalleri arasındaki ilişkiyi kurarken simetri kavramı kullanılır. Örnek olarak $1\sigma_u^*$ orbitalini verilebilir. Diyagramın sağ tarafındaki iki 1s atom orbitalinin karşıbağ orbitali şeklinde oluşturduğu $1\sigma_u^*$ orbitali, diyagramın sol tarafındaki $2p_z$ atom orbitali (z eksenini çekirdeklerden geçer) ile aynı simetriye sahiptir. Benzer şekilde eş enerjili $1\pi_u$ molekül orbitalleri ile birleşmiş atomun 2p orbitalleri arasında simetrik bir ilişki vardır, çünkü $1\pi_u$ molekül orbitalleri ile $2p_x$ veya $2p_y$ atom orbitalleri aynı simetriye sahiptir (Şekil 20).

Diğer bir örnek de, diyagramın sağ tarafındaki $2p_x$ ve $2p_y$ orbitallerinden oluşan $1\pi_g^*$ eş enerjili molekül orbitalleri, sol taraftaki 3d atom orbitallerinin iki tanesi ile (d_{xz} ve d_{yz}) aynı simetriye sahiptir. p_x ve p_y orbitallerinden oluşan π ve π^* molekül orbitalleri eş enerjilidir, benzer şekilde bunlara karşılık gelen birleşmiş atomların p ve d orbitalleri de eş enerjilidir.

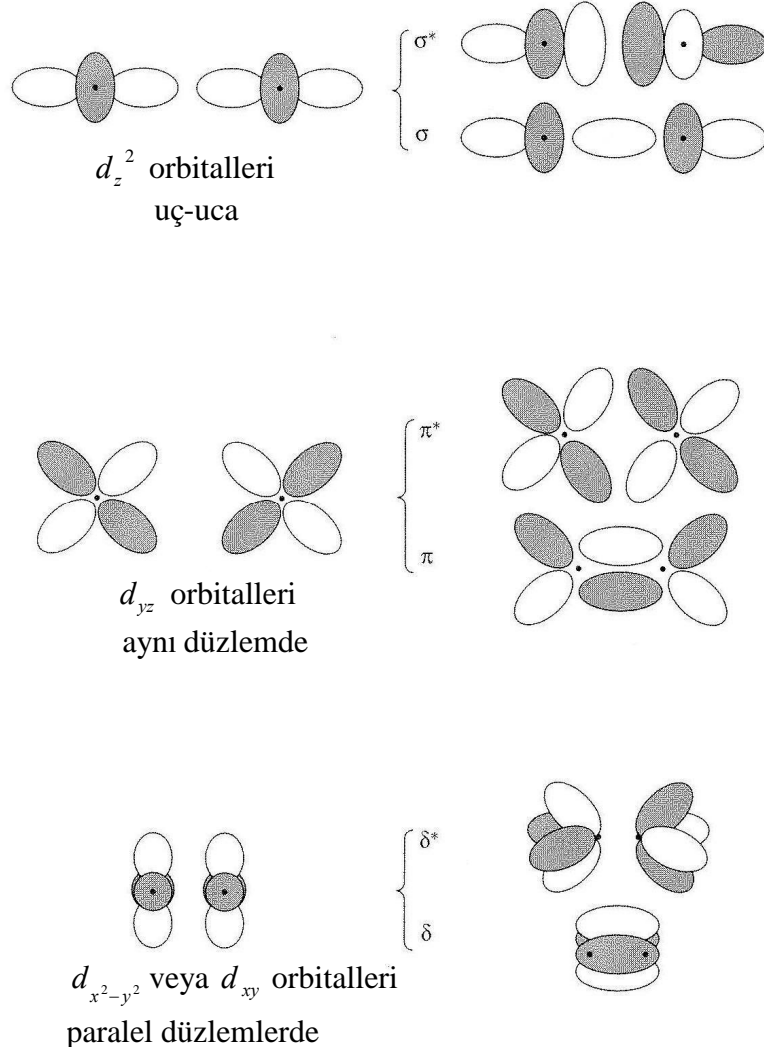
Aynı simetrik orbitaller etkileştiklerinde bunların enerjileri kesinlikle kesişmez. Bu kurala kesişmezlik (noncrossing) kuralı adı verilir [23]. Bu kural korelasyonun oluşturulmasında oldukça yardımcı olur. Aynı simetrik iki orbital grubu ilinti diyagramında birbirini keserse, bunu önlemek için eşleştirilmenin değiştirilmesi gerekir.

İki atomlu moleküllerin, molekül orbitallerinin gerçek enerjileri değerleri, bu diyagramın sınırları arasında bir bölgede bulunur. Bu bölge diyagramda kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Bu bölgede sağa doğru, N_2 den F_2 ye, gidildikçe enerji sıralaması beklendiği gibidir. Sola doğru, yani B_2 ve C_2 için, molekül orbital enerji sıralamasında $\sigma_g(2p)$ ve $\pi_u(2p)$ yer değiştirir.

1.3.3.2.13. d Orbitallerinden Oluşan Molekül Orbitalleri

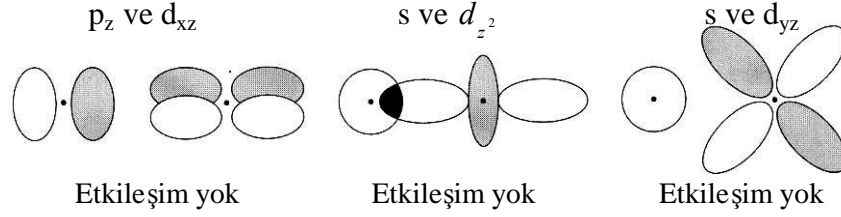
Daha ağır elementlerde, özellikle geçiş metallerinde, d orbitalleri bağ yapımına katılabilir. Şekil 28'de olası bağlanma şekilleri göstermektedir. z eksenleri aynı doğrultuda alındığında, iki d_z^2 orbitali uç uca örtüşerek (tek lop örtüşür) σ ve σ^* molekül

orbitallerini oluştururlar. d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri, yan yana örtüşerek (iki lop örtüşür) π ve π^* molekül orbitallerini oluştururlar. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} atom orbitalleri iki paralel düzlemde karşı karşıya gelip örtüştüğünde (dört lop örtüşür) δ (delta) orbitalleri oluşturur. δ gösterimi, bağ eksenini çevresindeki C_4 dönme işlemine göre işaret değiştiğini gösterir.



Şekil 28. d orbitallerinden oluşan bazı molekül orbitalleri [7, 8]

Bir lop, zıt işaretli iki lob ile aynı yerde örtüşürse bağ yapmayan molekül orbitali oluşur. Buna örnek olarak p_z ve d_{xz} orbitallerini verilebilir. p_z orbitalinin bir lobu d_{xz} orbitalinin zıt işaretli iki lobu ile aynı bölgede örtüşür ve net örtüşmeleri sıfırdır. Şekil 29'da p_z ile d_{xz} , s ile d_z^2 ve s ile d_{yz} orbitallerinin etkileşimleri görülmektedir. Bunların hiçbirinde net bir örtüşme yoktur.



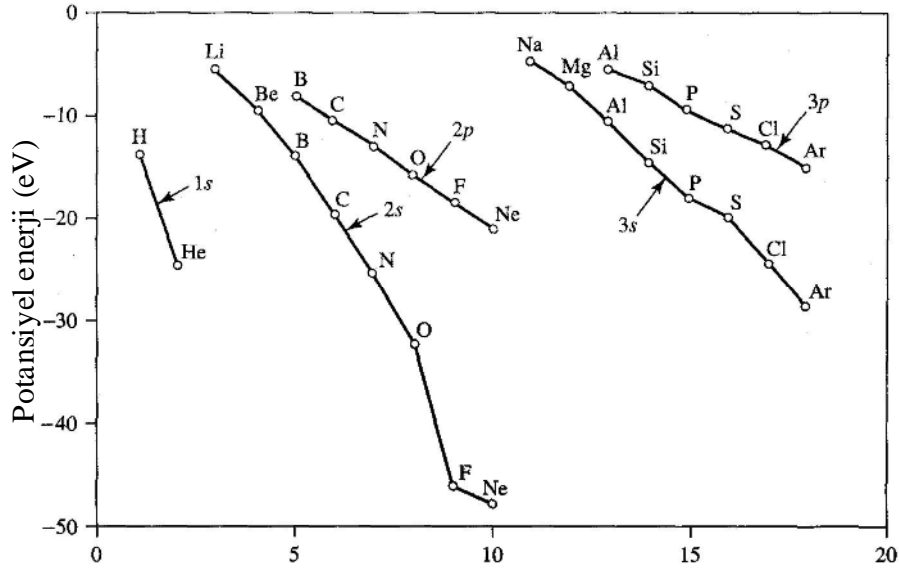
Şekil 29. Net örtüşmenin sıfır olduğu duruma örnekler [7, 8]

1.3.3.3. Farklı Çekirdekli İki Atomlu Moleküller

1.3.3.3.1. Polar Bağlar

Farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerin molekül orbital modeli, genel olarak aynı çekirdekli basit moleküllerin molekül orbital modeline benzer fakat atomlardan birinin çekirdek yükünün daha büyük olması onun atom orbitallerinin enerji düzeylerini azaltır. Buna bağlı olarak oluşan molekül orbitallerinin enerji seviyeleri kayar. Farklı çekirdekli moleküllerde etkileşecek atom orbitallerinin enerjilerini önceden tahmin etmek gerekir. Bu amaçla, Tablo 7'de ve Şekil 30'da verilen değerlik orbital potansiyel enerjilerini kullanmak oldukça yararlıdır. Bu potansiyel enerjiler, değerlik elektronları ile çekirdek arasındaki çekimi gösterdiğinden eksi değerlidir. Değerlik orbital potansiyel enerjileri aynı seviyedeki tüm elektronlar için ortalama değerdir, yani olası tüm enerji hallerinin ağırlıklı ortalamasıdır. Artan çekirdek yükü ile tüm elektronlar daha kuvvetli çektiğinden bir periyotta soldan sağa düzenli bir şekilde negatif değerler artar.

Aynı çekirdekli iki atomlu moleküllerin atom orbitalleri her bakımdan özdeş olduğundan her iki atomun molekül orbitaline katkısı eşittir. Bu nedenle, molekül orbitallere ilişkin eşitliklerin her birinde iki atom orbitalinin katsayıları aynıdır. CO ve HF gibi farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerde atom orbitalleri farklı enerjilere sahip olduğundan (özdeş olmadığından), molekül orbitallerin oluşumunda atom orbitallerinin katkıları aynı değildir ve bu nedenle atom orbitallerinin katsayıları birbirinden farklıdır.



Şekil 30. Değerlik orbital potansiyel enerjileri [7, 8]

Tablo 7. Değerlik orbital potansiyel enerjileri [7, 8, 24]

Atom No	Element	1s	2s	2p	3s	3p
1	H	-13,6				
2	He	-24,5				
3	Li		-5,5			
4	Be		-9,3			
5	B		-14,0	-8,3		
6	C		-19,5	-10,7		
7	N		-25,5	-13,1		
8	O		-32,4	-15,9		
9	F		-46,4	-18,7		
10	Ne		-48,5	-21,6		
11	Na				-5,2	
12	Mg				-7,7	
13	Al				-11,3	-6,0
14	Si				-15,0	-7,8
14	P				-18,7	-10,0
16	S				-20,7	-12,0
17	Cl				-25,3	-13,7
18	Ar				-29,3	-15,9

1.3.3.3.2. CO [$2\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^2 1\pi^2 3\sigma^2$] Molekülü

Farklı çekirdekli iki atomlu moleküllere verilebilecek güzel bir örnek karbon monoksittir. Bu iki farklı atomun elektronegatiflikleri de farklı olduğundan orbitallerinin enerjileri de farklıdır. Elektronegatifliği yüksek olan oksijenin atomik orbitalleri karbonunkilerden daha düşük enerjilidir. Bununla birlikte, oksijenin 2s ile 2p atomik orbitalleri arasındaki enerji farkı, karbonun 2s ile 2p orbitalleri arasındaki enerji farkından daha büyüktür.

Atom orbitallerinin enerjileri arasındaki fark açıldıkça etkileşimin büyüklüğü azalır. Bir atom orbitalinin enerjisi oluşturduğu molekül orbitalinin enerjisine ne kadar yakınsa onun oluşumuna katkısı o kadar fazladır ve buna bağlı olarak molekül orbital eşitliğindeki katsayısı daha büyük olur. CO molekülünün Şekil 31'de görülen MO (molekül orbital) diyagramında, 2σ bağ orbitaline, oksijenin düşük enerjili 2s atom orbitalinin katkısı daha fazladır; $2\sigma^*$ karşıbağ orbitaline ise karbonun yüksek enerjili 2s atom orbitalinin enerjisi daha yakın olduğundan katkısı fazladır. Sözüün kısası, bağ orbitali düşük enerjili atom orbitali ile hemen hemen aynı enerjiye ve aynı şekle sahipken, karşıbağ orbitali ise yüksek enerjili atom orbitali ile neredeyse aynı enerjiye ve aynı şekle sahiptir. Daha karmaşık durumlarda (CO'nun $2\sigma^*$ orbitali) diğer orbitallerinde (oksijenin 2p orbitali) katkısı vardır ve orbital şekilleri ile enerjileri kolayca tahmin edilemez. Enerji farkındaki sınır yaklaşık 12 eV'dur. Atom orbitalleri arasındaki enerji farkı 12 eV'dan daha fazla ise orbitaller yeterince etkileşmezler.

CO'nun s ve p_z atom orbitalleri, z eksenini etrafındaki dönme işlemine ve z eksenini içeren düzlemden yansıma işlemine göre simetriktir. Yani D_{2h} nokta grubunda aynı simetriye (A_g ve B_{1u}) sahiptirler ve σ orbitali oluşturmak üzere birleşebilirler. Oluşan bağ σ orbitali 2s atom orbitallerinden daha düşük enerjilidir. Karşıbağ orbitali ise $2p_z$ den daha yüksek enerjilidir. Homonükleer moleküllerde görülen orbital karışması burada da etkindir. İki σ_g ile iki σ_u düzeylerinin karışması, bunlar arasındaki enerji farkının artmasına neden olur. Bu da 3σ molekül orbitalinin düzeyini, π orbitalleri düzeylerinden daha yükseğe çıkarır. Oksijen ve karbonun p_x ve p_y atom orbitallerine bakılacak olursa, bunlar bağ eksenine diktir ve π simetrisine sahiptirler. Bunlar birbirleri ile yan yana örtüşerek ikisi bağ ve ikisi karşı bağ olmak üzere dört tane π molekül orbitali oluştururlar.

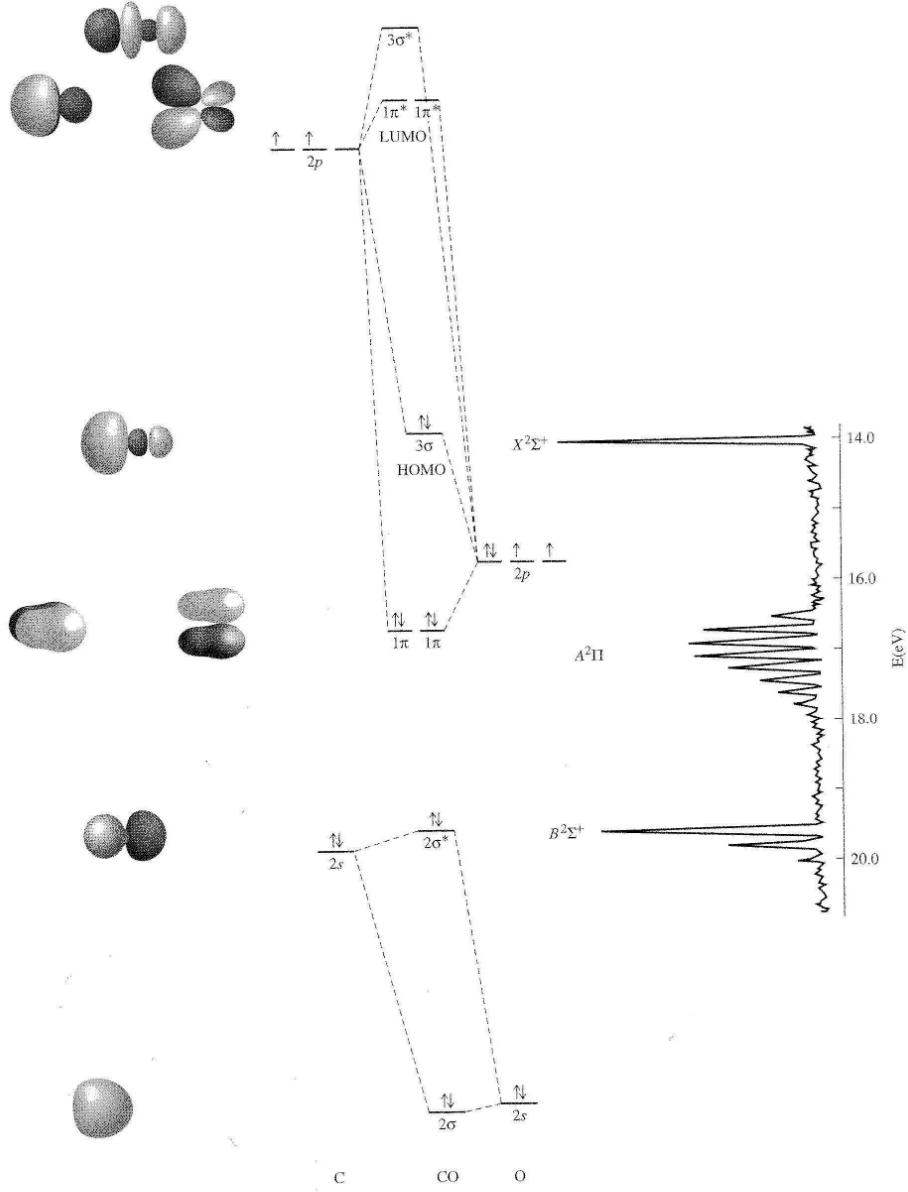
Elektronlar Şekil 31'deki gibi yerleştirildiğinde, üç bağ orbitali ile bir karşıbağ orbitali elektronlarla doludur ve bu da net olarak üç bağa karşılık gelir. Aynı çekirdekli iki atomlu moleküller için kullanılan g ve u alt indisleri bu molekül orbitalleri için kullanılamaz, çünkü bunların evirme merkezi yoktur.

Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri (frontier orbitals) kullanılır. Sınır orbitallerden kasıt; HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali) ve LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) dur. Kimyasal reaksiyonların çoğu elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğine göre, sınır orbitaller molekülün kimyasal davranışlarına doğrudan etki eder. Alınacak elektronun yerleşeceği yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'nin enerjisi ne kadar düşük ise elektronun alınması ve molekülün bünyesinde barındırılması o kadar kolaydır. Benzer düşünce ile elektron verilirken en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO)'nden verileceğine göre, bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek ise elektron verme yatkınlığı da o kadar fazladır. Asit-baz reaksiyonlarında sınır orbitaller oldukça önemlidir. Kuvvetli bazların HOMO'su yüksek enerjili, kuvvetli asitlerin LUMO'su düşük enerjilidir.

Karbon monoksitin MO diyagramı, basit elektronegatiflik mantığıyla izah edilemeyen geçiş metalleri tepkimelerini açıklamaya da yardımcı olur. Elektronegatiflikten hareketle akla gelen ilk düşünce, oksijen üzerinde daha fazla elektron yoğunluğu olmasıdır. Bu doğru olsaydı, M—CO bileşiklerinde (metal karboniller) bağlanmanın, M—O—C şeklinde olması beklenirdi, yani artı yüklü metal eksi yüklü oksijen ile etkileşmelidir, fakat gerçekte bu bağlanma M—C—O şeklindedir. Molekül orbital diyagramında CO'nun HOMO'su 3σ orbitalidir. Bu orbital, karbon atomu üzerinde daha büyük lob ve daha yüksek elektron yoğunluğuna sahip ortaklanmamış elektron çiftidir. Bu yalın çift metalin boş bir orbitali ile bağ oluşturmaktadır.

Basit durumlarda, bağ yapan molekül orbitallerine düşük enerjili atom orbitalinin katkısı daha fazladır. Bu da bağ orbitalindeki elektron yoğunluğunun düşük enerjili atom üzerine yoğunlaşmasını sağlar. Karbon monoksit'in HOMO'su olan 3σ bağ orbitali için durum böyle değildir. Söz konusu orbitalin elektron yoğunluğu karbon atomu üzerindedir. Bunun sebebi atom orbital katkılarının bölünmüş olmasıdır. Oksijen'in p_z atomik orbitali, $2\sigma^*$, 3σ (HOMO) ve $3\sigma^*$ molekül orbitallerine katkıda bulunabilecek bir enerjiye sahiptir. Karbon'un p_z orbitali ise enerjisi daha yüksek olduğundan sadece 3σ (HOMO) ve $3\sigma^*$ molekül orbitallerine katkıda bulunur. Basitçe oksijenin p_z orbitali üç molekül orbitali arasında paylaşılırken, karbon atomunun p_z orbitali sadece iki orbital tarafından

paylaşılır. Bunlardan biri olan 3σ molekül orbitalinin oluşumunda karbona ait olan p_z atomik orbitalinin bağıl katkısı, oksijene ait olan p_z atomik orbitalinin bağıl katkısından daha yüksektir. Bu da 3σ (HOMO) molekül orbitalinin elektron yoğunluğunun karbon atomu üzerinde yoğunlaşmasını sağlar.



Şekil 31. CO molekülünün MO diyagramı [7, 8] ve fotoelektron spektrumu [20]

LUMO'lar $1\pi^*$ molekül orbitalleridir ve bunlar da beklenildiği gibi karbon atomu üzerinde yoğunlaşmışlardır. Hem HOMO hem de LUMO'nun karbon atomu üzerinde

yoğunlaşması, CO molekülünün kimyasal tepkimelerini C atomu üzerinden verdiği gerçeğinin açık göstergesidir.

1.3.3.3. LiF Molekülü

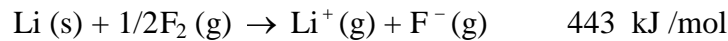
İyonik bileşikler, farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerde polarlığın en uç şekli olarak düşünülebilir. İki atom arasındaki elektronegatiflik farkı artarken, orbitallerin enerjileri arasındaki fark iyice açılır ve elektronlar da doğal olarak elektronegatifliği yüksek atom üzerine kayarlar. Sınır durumda ise, elektron tamamıyla elektronegatif atom üzerinde olup yüksek enerjili orbital boş kalır. Ama yine de, molekül terimleri cinsinden, bir iyon çifti bir kovalent bileşik olarak düşünülebilir.

LiF iyonik bileşiği bu duruma güzel bir örnektir. Flor atomunun elektronegatifliği lityum atomununkinden oldukça fazladır ve buna bağlı olarak atomik orbitaller arasındaki enerji farkı oldukça yüksektir. Şekil 32’de bu iki atomun atomik orbitalleri ile yaklaşık molekül orbitalleri gösterilmektedir.

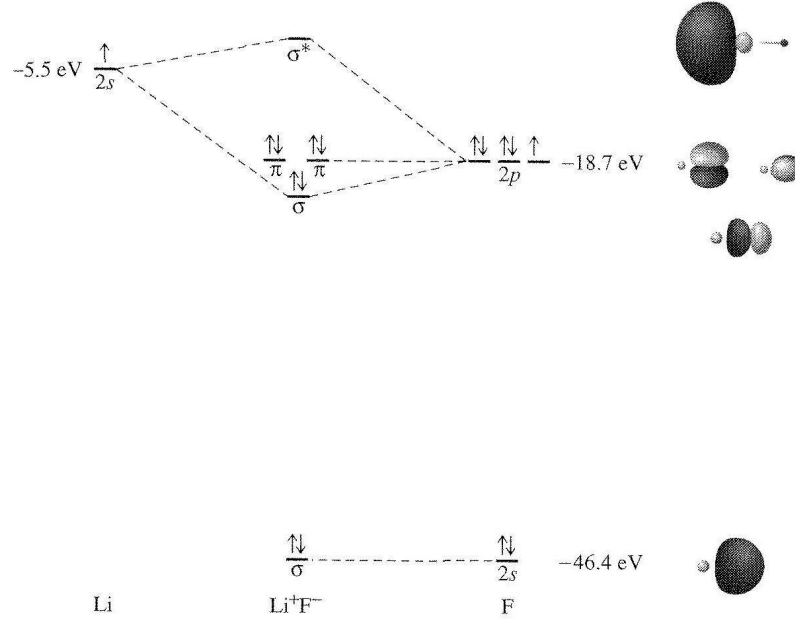
İki izole atomdan bir bağ oluşumu sırasındaki yük değişimi, lityumun 2s orbitalinden florun 2p orbitaline bir elektron aktarımıdır ve 2p orbitalinin enerjisindeki azalma lityumun orbitali ile etkileşmesini sağlar. İyonik kristallerin daha doğru gösteriminde, iyonlar elektrostatik çekim ve kovalent bağ ile üç boyutlu bir örgüde bir arada tutulur. En iyonik bileşiklerde bile bir miktar kovalent karakter bulunmasına rağmen doğrudan bir bağ oluşmaz ve her Li^+ iyonu altı F^- iyonu ile çevrilmiştir, F^- iyonları da altı Li^+ iyonu ile sarılmıştır.

İyonların oluşumu, katı Li ve gaz F_2 ile başlayan bir dizi basit adımlar ile açıklanabilir.

$\text{Li (s)} \rightarrow \text{Li (g)}$	161 kJ/mol	Süblümleşme
$\text{Li (g)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	531 kJ/mol	İyonlaşma (IE)
$1/2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{F (g)}$	79 kJ/mol	Ayrışma
$\text{F (g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-(\text{g})$	-328 kJ/mol	İyonlaşma (-EA)



Bu son değere bakılırsa Li^+ ile F^- iyonları etkileşmesi için 443 kJ /mol'lük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Ancak, zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim kuvveti nedeniyle bunlar bir araya gelerek bir iyon çifti oluşturur. $\text{Li}^+ \text{F}^-$ iyon çiftinin oluşumu için 709 kJ /mol ve ardından bir kristal oluşumu için de 1239 kJ /mol enerji salınır. Salınan örgü enerjisi (örgü entalpisi) başlangıçtaki endotermik süreçleri fazlasıyla karşıladığından bu tepkime istemlidir ve LiF kristalinin elementlerinden oluşması yönündedir.



Şekil 32. LiF'ün yaklaşık molekül orbitalleri [7, 8]

1.3.4. Büyük Moleküller İçin Molekül Orbitalleri

1.3.4.1. FHF⁻ İyonu

Çok atomlu moleküllerde atom orbitalleri arasındaki etkileşimleri incelemenin bir yolu atom orbitallerini gruplandırmaktır. Merkez atom üzerindeki orbitaller ile daha dıştaki atomlar üzerindeki orbitalleri ayrı ayrı dikkate alınır. Dıştaki atomlar üzerindeki orbitallere

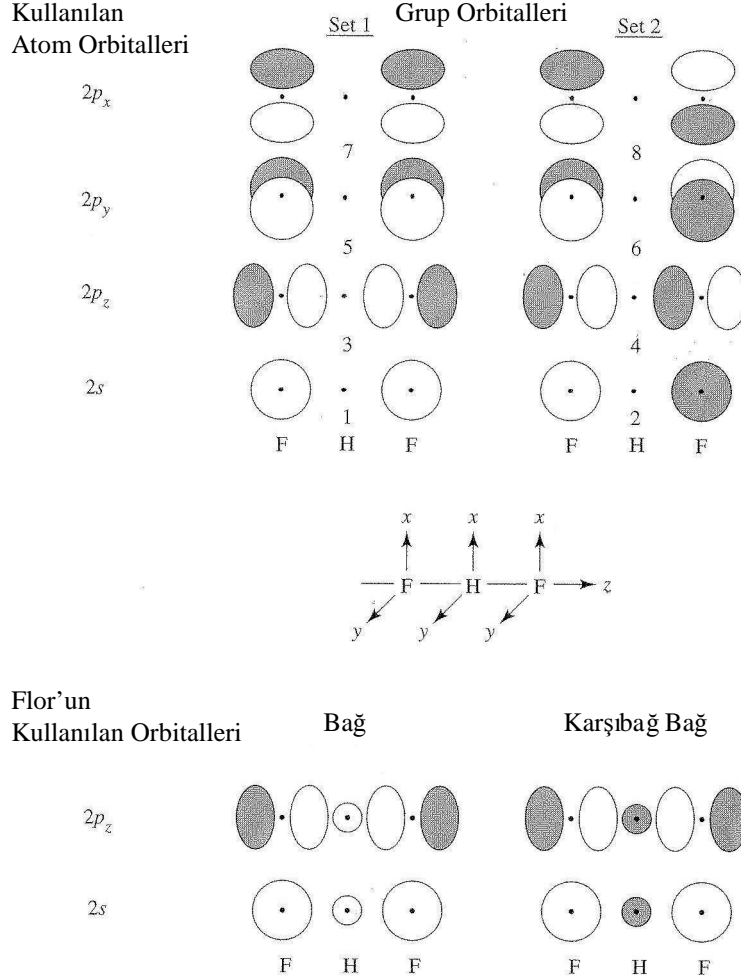
grup orbitalleri denir. Bunlar kimi zaman SALC'ler (simetri uyumlu doğrusal bileşimler) adını alır.

FHF^- iyonu çok güçlü hidrojen bağı içeren doğrusal bir iyondur. Kullanılan eksenler ve flor atomlarının grup orbitalleri Şekil 33'de verilmiştir. Bunlar flor atomlarının 2s ve 2p orbitalleridir ve çiftler şeklinde dikkate alınmıştır. İki atomlu moleküllerdeki atom orbitallerinin doğrusal bileşimine benzer, fakat burada merkez otom olan hidrojen atomu ile birbirinden ayrılmışlardır. Kolaylık olması için, sadece atomların değerlik orbitalleri dikkate alınır ve orbitaller 1'den 8'e kadar numaralandırılır. Her orbital türü için (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) atom orbitalleri toplanarak bağ yapan grup orbitalleri (Şekil 33'deki tek sayılı grup orbitalleri) oluşturulurken, atom orbitallerini çıkartılması ile karşıbağ yapan grup orbitalleri (çift sayılı grup orbitalleri) oluşturulur. Flor atomları üzerindeki 2s orbitalleri, 1 ve 2 şeklinde işaretlenmiş iki grup orbitali oluşturur. Grup orbitalleri iki flor atomu arasındaki doğrudan bir bağlanmayı ifade etmez. Grup orbitalleri, sadece benzer orbitaller setleri olarak düşünülür. Grup orbitallerin sayısı, bunları oluşturmak için birleşen atom orbitallerinin sayısına eşittir (orbitallerin sayısı daima korunur). Her bir grup orbitali birer atom orbitali gibi dikkate alınarak merkez atomu üzerindeki atom orbitalleri ile nasıl etkileşebileceği düşünülür. Merkez atom olan hidrojen atomu üzerindeki tek orbital 1s orbitalidir.

Flor'un sekiz grup orbitalinden sadece ikisi, 1s orbitali ile etkileşmeye uygun simetriye sahiptir. Bu uygun simetrik orbitaller florun 2s orbitallerinden oluşan 1 ve 2p_z orbitallerinden gelen 3 numaralı grup orbitalleridir. Bu grup orbitallerinin, hidrojenin 1s orbitali ile etkileşimleri Şekil 33'de alt kısımda görülmektedir.

Her iki setteki etkileşimlerde simetrikler uygundur. Enerjiler yönünden uygunluk dikkate alındığında, florun -18,7 eV olan 2p_z orbitalinin enerjisinin, hidrojenin -13,6 eV'luk 1s orbitalinin enerjisi ile daha uygun olduğu görülür (Flor'un 2s orbitalinin potansiyel enerjisi ise -46,4 eV'tur). Sonuç olarak, hidrojenin 1s orbitali, 1 numaralı grup orbitaline kıyasla 3 numaralı grup orbitali ile daha iyi etkileşir ve bu etkileşimin diyagramı Şekil 34'de görüldüğü gibidir. Çok atomlu moleküllerin molekül orbital enerji diyagramlarında, sol tarafta merkez atomun değerlik orbitalleri, sağ tarafta grup orbitalleri ve ortada bunların oluşturduğu molekül orbitalleri yer alır. Florun 2p orbitallerinden oluşan altı grup orbitalinden beşi merkez atomu ile etkileşmez ve bu orbitaller bağ yapmadan kalarak ortaklanmamış elektron çiftlerini oluşturur. Uygun enerji ve simetrik grup orbitali (3 numara) olan altıncı grup orbitali, hidrojenin 1s orbitali ile etkileşerek bir bağ ve bir

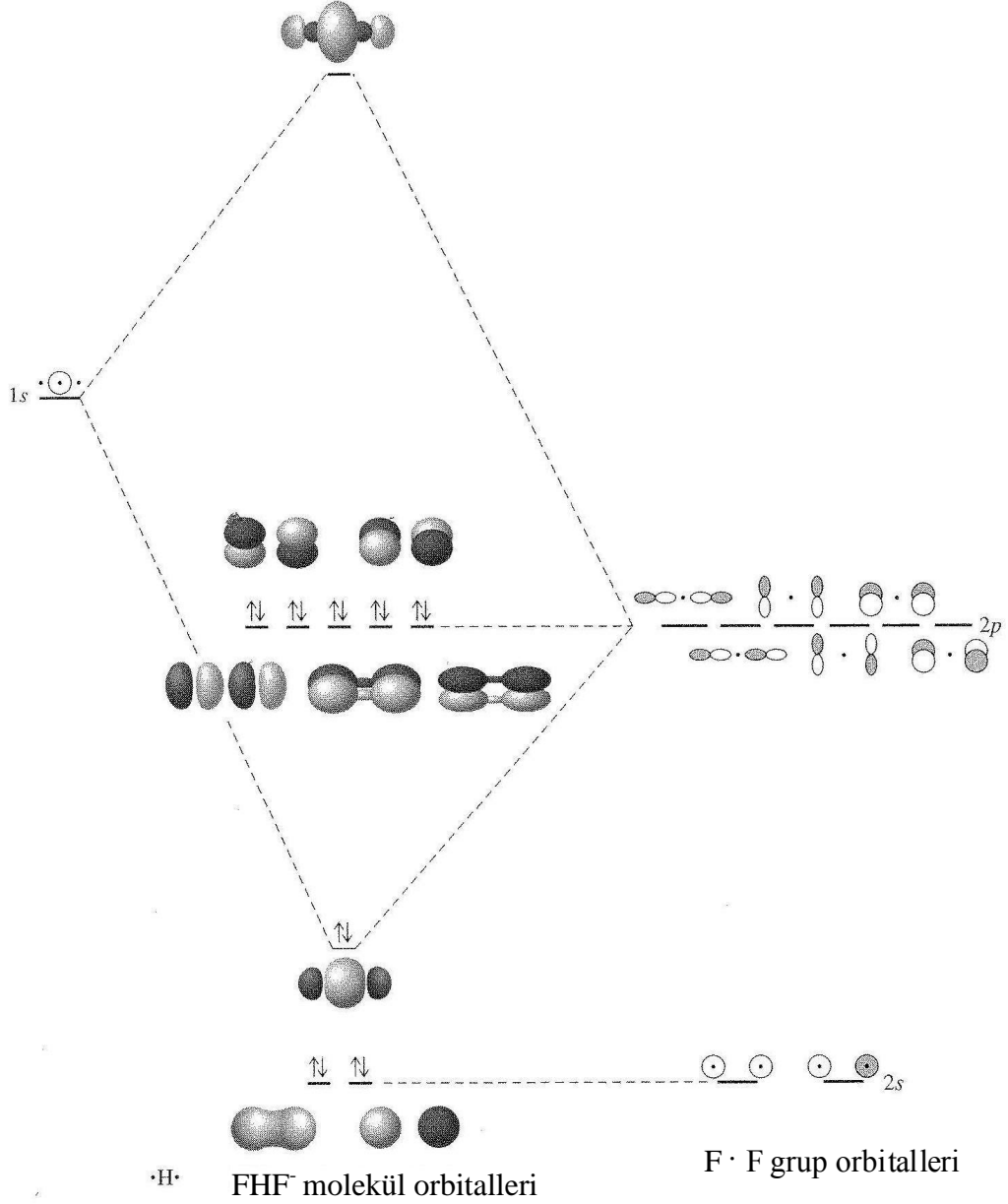
karşıbağ molekül orbitali meydana getirir ve bir elektron çifti bağ orbitaline yerleşir. Flor atomlarının 2s orbitallerinden oluşan grup orbitalleri, hidrojenin 1s orbitalinden çok daha düşük enerjilidir ve bağ yapmayan molekül orbitalini oluşturur.



Şekil 33. FHF⁻ iyonunda florun grup orbitalleri ve bunların hidrojenin 1s orbitali ile etkileşimi [7, 8]

Lewis'in elektron nokta modelinde, atomlar arasında bağ oluşması için iki elektron gerekir. Buna göre FHF⁻ iyonunda hidrojen atomunun iki flor atomu ile bağlanabilmesi için çevresinde dört elektron bulunmalıdır. Molekül orbital yaklaşımında ise, FHF⁻ iyonunun "3 merkezli bağ" yaptığı ön görülür. Yani, bağlanmada iki elektron kullanılır ve bunlar üç atom üzerine dağılmıştır. Şekil 33'de ve Şekil 34'de molekül orbital modelinin, bu bağ orbitalini nasıl oluşturduğu görülmektedir. Söz konusu iki elektron, bir merkez ve

iki grup orbitalinin (3 atom) etkileşimiyle oluşan düşük enerjili molekül orbitalinde bulunur. Bağ orbitalinin geniş hacimli olması enerjisi üzerine doğrudan etki eder. Bağ orbitali ne kadar büyük hacimli ise enerjisi o kadar düşer. Üç ya da daha fazla atomdan oluşan bağ molekül orbitalleri, sadece iki atomdan oluşan bağ orbitallerinden daha geniş hacimli olduklarından daha düşük enerjilere sahiptir.

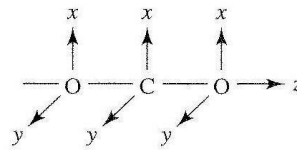
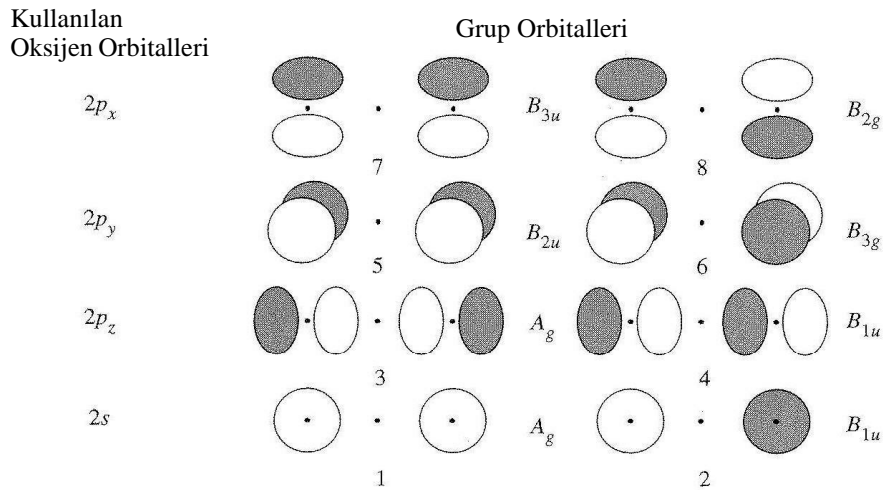


Şekil 34. FHF^- iyonunun MO diyagramı [7, 8]

1.3.4.2. CO₂ [$2a_g^2 2b_{1u}^2 3a_g^2 3b_{1u}^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 1b_{2g}^2 1b_{3g}^2$] Molekülü

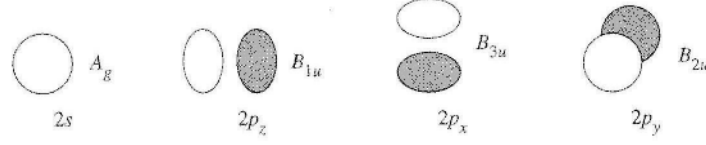
Doğrusal moleküllere diğer bir örnek CO₂'dir. Bu molekülün molekül orbital diyagramı FHF⁻ iyonundan daha karmaşıktır. Oksijen atomlarının grup orbitalleri FHF⁻ deki flor atomlarının grup orbitallerine benzer, fakat CO₂ molekülünün merkez atomu olan karbon atomu, oksijen atomları üzerindeki 2p grup orbitalleri ile etkileşebilen p orbitallerine sahiptir. Bu nedenle atomlar arasındaki bağlanma biraz daha karmaşık hale gelir. Bu gibi durumlarda grup kuramı kullanılır. Etkileşmesi muhtemel orbitalleri tayin etmek için simetri simgeleri kullanılır. Karbon dioksit $D_{\infty h}$ simetrisine sahip bir moleküldür. $D_{\infty h}$ nokta grubunda bulunan sonsuz dereceli dönme eksenini çalışmak zor bir durumdur. Bu gibi durumlarda, $D_{\infty h}$ nokta grubunun bir alt grubu olan daha basit bir nokta grubu kullanmak mümkündür. CO₂ için D_{2h} uygun bir nokta grubudur ve $D_{\infty h}$ yerine kullanılabilir.

Karbonun atom orbitallerinin, oksijenin hangi grup orbitali ile etkileneceğini belirlemek için, grup orbitalleri sırasıyla incelenmelidir. D_{2h} nokta grubu için simetri simgeleri ve bileşimler Şekil 35'de gösterilmiştir.



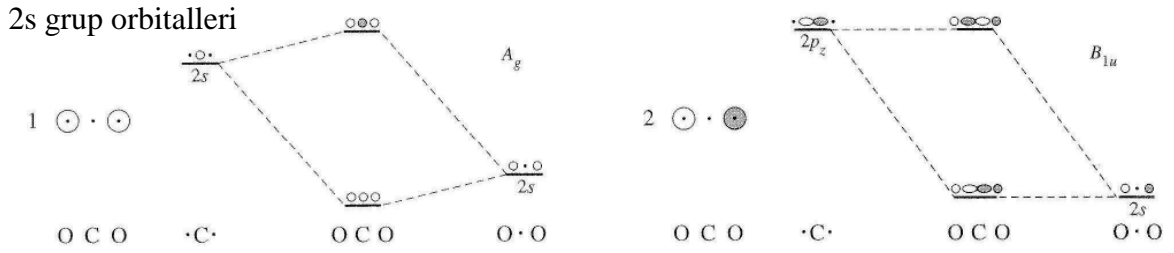
Şekil 35. CO₂ deki grup orbitallerinin simetrisi [7, 8]

D_{2h} nokta grubu için karbonun atom orbitalleri ve simetri simgeleri Şekil 36'da görülmektedir.



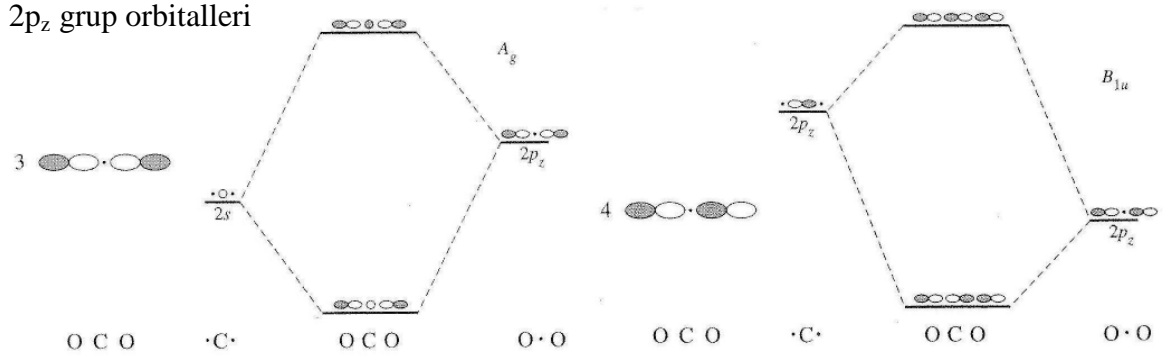
Şekil 36. D_{2h} nokta grubunda karbon atom orbitallerinin simetrisi [7, 8]

Oksijenin 2s orbitallerinin toplanması ve çıkarılması ile oluşturulan 1 ve 2 numaralı grup orbitallerinin simetrisi sırasıyla A_g ve B_{1u} dur. Bunlar Şekil 37'de görülmektedir.



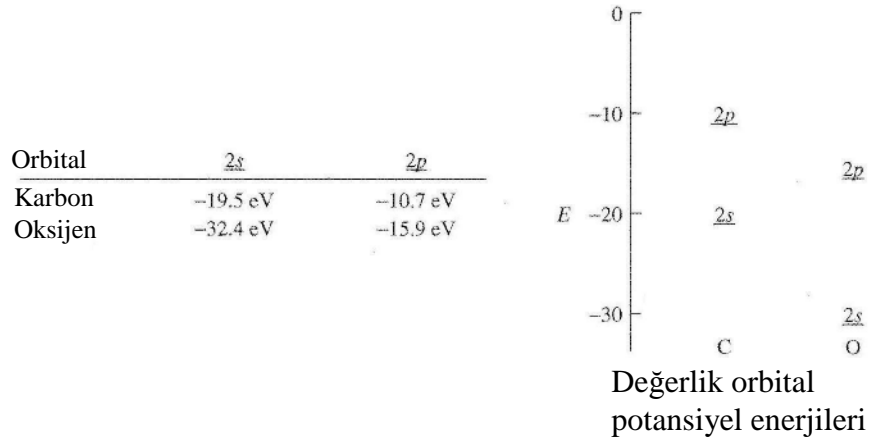
Şekil 37. CO_2 için 1 ve 2 numaralı grup orbitalleri [7, 8]

Bu duruma göre 1 numaralı grup orbitali karbonun 2s orbitali ile 2 numaralı grup orbitali de karbonun $2p_z$ orbitali ile etkileşmek için uygun simetriye sahiptir. Bununla birlikte, Şekil 38'de görülen, oksijenin $2p_z$ orbitallerinin toplanması ve çıkarılması ile elde edilen 3 ve 4 numaralı grup orbitalleri de sırasıyla A_g ve B_{1u} simetrisine sahiptir. Benzer şekilde, 3 numaralı grup orbitali, karbonun 2s orbitali ile ve 4 numaralı grup orbitali karbonun $2p_z$ orbitali ile etkileşebilir. Bu durumda karbon atomunun 2s ve 2p orbitallerinin etkileşim yapabileceği uygun simetrik orbitallerden hangisini seçeceğine enerji uyumuna bakılarak karar verilir. Şekil 39'da karbon ve oksijenin 2s ve 2p orbitallerinin potansiyel enerjileri görülmektedir.



Şekil 38. CO₂ için 3 ve 4 numaralı grup orbitalleri [7, 8]

Benzer enerjilere sahip orbitallerin etkileşimleri daha güçlü ve oluşturdukları bağlar daha sağlamdır. Buna göre karbon atomunun A_g simetrisine sahip 2s orbitalinin enerjisi, oksijenin 2p_z orbitallerinden gelen A_g simetrikli 3 numaralı grup orbitaline yakındır. Oksijenin 2s orbitallerinden gelen A_g simetrikli 1 numaralı grup orbitaline nazaran daha uygundur. Böylece karbon atomunun 2s orbitali kendisine enerjice daha uygun olan 3 numaralı grup orbitali ile etkileşeceği sonucuna varılır.

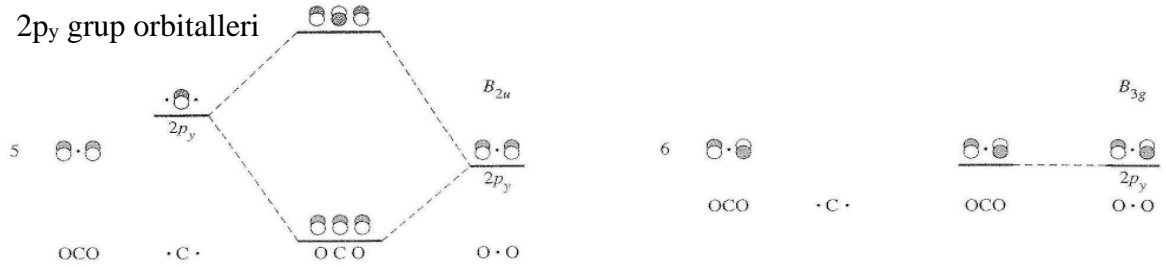


Şekil 39. Karbon ve oksijenin değerlik orbital potansiyel enerjileri [7, 8]

2 numaralı grup orbitali B_{1u} simetrisine sahiptir ve kendisi ile etkileşebilecek uygun simetrikli tek orbital karbon atomunun 2p_z orbitalidir. Ancak bu orbital ile aralarında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Dahası, 4 numaralı grup orbitalinde B_{1u} simetrisindedir ve de enerji bakımından karbonun 2p_z orbitaline daha uygundur.

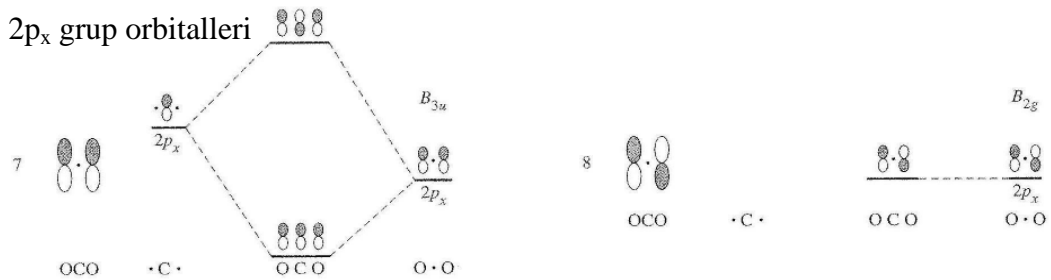
Dolayısıyla karbon atomunun $2p_z$ orbitali, oksijenin 4 numaralı grup orbitali ile etkileşirken (Şekil 38’de görüldüğü gibi), 2 numaralı grup orbitali, karbonun hiçbir orbitali ile etkileşime girmeden kalır.

Karbonun $2p_y$ orbitali, B_{2u} simetrisine sahiptir ve aynı simetrikli 5 numaralı grup orbitali ile etkileşir. Bu etkileşimin sonucunda bir bağ ve bir karşıbağ olmak üzere iki tane π molekül orbitali oluşur. 6 numaralı grup orbitali B_{3g} simetrisindedir fakat karbon atomunun B_{3g} simetrisinde hiçbir orbitali yoktur. Bu sebeple, 6 numaralı grup orbitali bağ yapımına katılmaz. Şekil 40’da karbon atomunun $2p_y$ orbitali ile 5 numaralı grup orbitalinin etkileşimi ve 6 numaralı grup orbitalinin durumu görülmektedir.



Şekil 40. CO₂ için 5 ve 6 numaralı grup orbitalleri [7, 8]

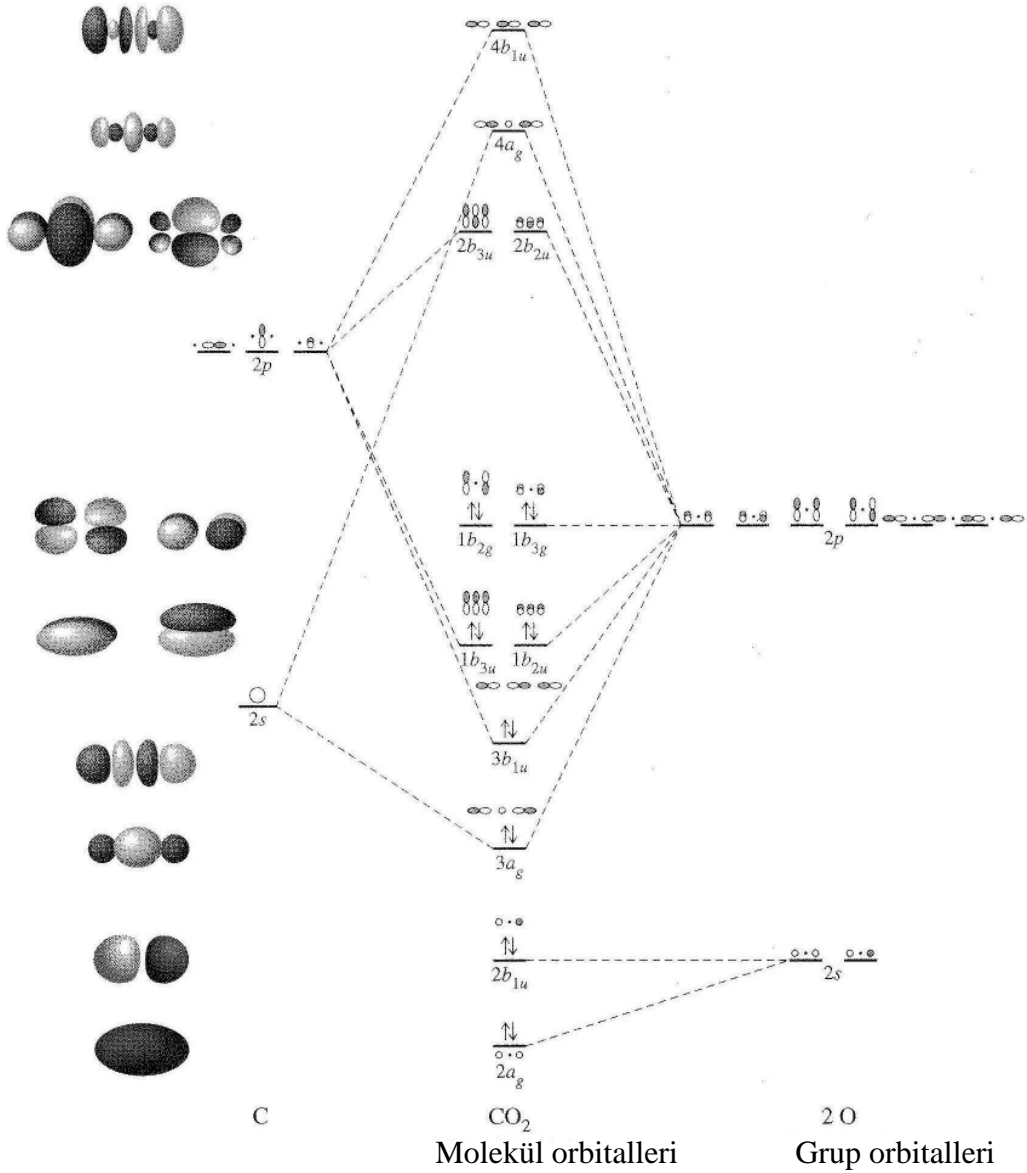
Karbon’un $2p_x$ orbitali, B_{3u} simetrisine sahiptir ve aynı simetrikli 7 numaralı grup orbitali ile etkileşmesi sonucu biri bağ ve diğeri karşıbağ olmak üzere iki π molekül orbitali oluşturur. 8 numaralı grup orbitali B_{2g} simetrisinde olup karşısında karbondan gelen aynı simetrikli hiçbir orbital bulunmadığından dolayı bağ yapmadan kalır. Şekil 41’de karbon atomunun $2p_x$ orbitali ile 7 numaralı grup orbitalinin etkileşimi ve 8 numaralı grup orbitalinin durumu görülmektedir.



Şekil 41. CO₂ için 7 ve 8 numaralı grup orbitalleri [7, 8]

CO₂ molekülünün kapsamlı MO diyagramı Şekil 42'de görülmektedir. 16 değerlik elektronu alttan itibaren, iki bağ yapmayan σ orbitali, iki bağ σ orbitali, iki bağ π orbitali ve iki bağ yapmayan π orbitaline yerleşir. CO₂ molekülü iki adet σ ve iki adet π bağ orbitaline sahip olduğundan molekülün bağ derecesi dördür. FHF⁻ iyonundaki gibi, dolu tüm molekül orbitalleri, 3 merkezli ve 2 elektronlu orbitalleridir ve tümü 2 merkezli orbitallerden daha düşük enerjiye sahiptir yani daha kararlıdır.

N₃⁻, CS₂ ve OCN⁻ gibi diğer doğrusal üç atomlu moleküllerin molekül orbital diyagramları veya daha büyük çok atomlu türlerin molekül orbitalleri benzer bir yöntemle bulunabilir.



Şekil 42. CO₂ molekülünün molekül orbital enerji diyagramı [7, 8]

1.3.4.3. Bağlanmaya Grup Kuramı Yaklaşımı

Çok atomlu moleküllerin geometrisi karmaşık olduğu durumlarda, şematik yaklaşım bağlanmayı açıklamaya yetmez. Bu gibi karmaşık durumlarda grup kuramı yaklaşımı daha yararlıdır. Bu yaklaşımda da merkez atom orbitalleri ile bağlanan atomların oluşturduğu grup orbitallerinin simetrisi uygun olmalıdır. Grup kuramı ile moleköl orbitallerinin oluşturulması aşağıdaki adımlar takip edilerek yapılır.

1. Molekölün nokta grubu belirlenir. Doğrusal moleküllerde $D_{\infty h}$ ve $C_{\infty v}$ nokta grupları yerine D_{2h} ve C_{2h} alt gruplarını kullanmak işlemleri kolaylaştırır. Bu nokta gruplarında sonsuz dereceli dönme eksenini olmaksızın orbitallerin simetrisi korunmaktadır.
2. x, y, z koordinatları atomlara uygun şekilde verilir. Genel kural olarak molekölün en yüksek dereceli dönme eksenini, z eksenini olarak seçilir. Doğrusal olmayan moleküllerde, dış atomların y eksenleri merkez atoma doğru yönlendirilir.
3. Bağlanan atomlar üzerindeki değeri orbitallerinin birleşimine karşılık gelen indirgenebilir temsillerin karakterleri tayin edilir, genellikle doğal gruplamalar dikkate alınır (örneğin, tüm 2s ya da $2p_x$ orbitalleri gibi). Sonra bu grup orbitalleri, merkez atomunun uygun orbitalleri ile birleştirilecektir. Bir simetri işlemi sırasında yer değiştiren orbitallerin gösterime katkıları yoktur, yani karakteri sıfırdır. Yer değiştirmeyen orbitallerin katkısı 1, yer değiştirmeyip işaret değişen (ters çevrilen) orbitallerin katkısı -1'dir.
4. 3. basamakta oluşturulan indirgenebilir temsiller, indirgenemez gösterimlerine indirgenir. Bu işlem grup orbitallerinin ya da simetri uyumlu doğrusal bileşimlerin (SALC) simetrisini bulmaya eşdeğerdır. Grup orbitalleri atom orbitallerin bir bileşimidir, bunların simetrisi indirgenemez gösterimlerin simetrisiyle aynıdır.
5. Merkez atom orbitallerinin simetrisi tayin edilir. Özellikle 4. basamakta indirgeme işlemi sonucu bulunan simetrisilere karşılık gelen orbitaller belirlenir.
6. Moleköl orbitallerini oluşturmak için, merkez atom orbitalleri ile aynı simetrisi ve benzer enerjili grup orbitalleri birleştirilir. Oluşan moleköl orbitallerinin toplam sayısı tüm atomlarda kullanılan atom orbitallerinin toplam sayısına eşit olmalıdır. Genel gösterimlerde atom orbitalleri için büyük harfli, moleköl orbitalleri için küçük harfli simgeler kullanılır.

İşleme, molekül orbitallerinde kullanılan atom orbitallerine ait katsayıların sayısal değerlerini elde etmek için devam edilebilir [25]. Nitel şemalar için, bir molekül orbitaline, sadece bir atom orbitalinin katkıda bulunduğunu ya da çeşitli atom orbitallerinin yaklaşık olarak eşit katkıda bulunduğunu söylemek yeterlidir. Katsayılar, incelenen orbitalin özelliğine göre küçük ya da büyük, artı ya da eksi, benzer yada farklı olabilir. Bu katsayıları hesaplayan ve molekül orbital diyagramlarını oluşturan çeşitli bilgisayar yazılım paketleri mevcuttur.

1.3.4.3.1. H₂O [2a₁²1b₁²3a₁²1b₂²] Molekülü

Su molekülü doğrusal olmayan bir moleküldür ve doğrusal olmayan moleküllerin de molekül orbitalleri aynı işlemlerle saptanabilir.

1. Su molekülü üç atomlu açısız bir moleküldür. Oksijen üzerinden geçen bir C₂ eksenini ve bu eksen üzerinde kesişen iki ayna düzlemi mevcuttur ve nokta grubu C_{2v}'dir.
2. z eksenini olarak C₂ dönme eksenini ve x eksenini olarak molekül düzlemi seçilir. Hidrojenin 1s orbitalleri hiç bir yönelime sahip olmadığından bunlara eksen vermek gerekli değildir.
3. Molekül simetrisini hidrojen atomları belirlediğinden bunların orbitalleri başlangıç noktası olarak seçilir. Hidrojen atomlarının 1s orbitalleri için her bir simetri işlemine ait karakterler kolayca tayin edilebilir. Her simetri işlemi için 1s orbitallerinin karakter (daha önce açıklandığı gibi 1, 0 ya da -1) katkıları toplamı, o simetri işleminin toplam karakterini verir. Nokta grubundaki her simetri işlemi için karakter toplamları tayin edilmelidir. Elde edilen temsil, atom orbitalleri için indirgenabilir matris gösterimidir. Özdeşlik işleminin karakter toplamı 2'dir. Çünkü hidrojen atomları özdeşlik işlemi ile yer değiştirmez (katkı 1) ve katkı toplamları 2'dir. C₂ dönme işlemi hidrojen atomlarının yerini değiştirir (katkı 0) ve işlemin karakter toplamı da 0'dır. Molekül düzleminde yansıma (σ_v) işleminde hidrojenler yer değiştirmez, her birinin katkısı 1 ve karakter toplamı 2'dir. Molekül düzlemine dik düzlemden yansıma (σ_v') işleminde hidrojen atomları yer değiştirir, toplam karakter 0'dır.

Tablo 8. Sudaki hidrojen atomlarına ait C_{2v} simetri işlemlerinin temsilleri C_{2v} karakter tablosu [7, 8]

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, x^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	-1	y, R_x	yz

$$\begin{bmatrix} H'_a \\ H'_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix}, \text{ özdeşlik işlemi için}$$

$$\begin{bmatrix} H'_a \\ H'_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix}, C_2 \text{ dönmesi için}$$

$$\begin{bmatrix} H'_a \\ H'_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix}, \sigma_n \text{ yansıması için } (x_2 \text{ düzlemi})$$

$$\begin{bmatrix} H'_a \\ H'_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix}, \sigma'_n \text{ yansıması için } (y_2 \text{ düzlemi})$$

4. Γ gösterimi indirgenerek $A_1 + B_1$ elde edilir. Bundan sonra, molekül orbitallerinin oluşturulmasında çeşitli yaklaşımlar kullanılabilir. İlk adım, iki hidrojenin 1s orbitallerini birleştirmektir. Şekil 43'ün incelenmesinde görülebileceği gibi, ikisinin toplamının $(1/\sqrt{2}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b)])$ simetrisi A_1 , ikisinin farkının $(1/\sqrt{2}[\Psi(H_a) - \Psi(H_b)])$ simetrisi B_1 'dir. Elde edilen grup orbitalleri (ya da SALC'ler), daha sonra atom orbitalleri gibi işlem görecekler. Su molekülünde, atom orbitalleri özdeşdir, katsayılar eşittir. Yani, grup orbitallerine katkıları eşittir. Normalizasyon faktörü $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 'dir.

Genel olarak bir grup orbitali için normalizasyon faktörü (1.52) denkleminde görüldüğü gibidir.

$$N = \frac{1}{\sqrt{\sum c_i^2}} \quad (1.52)$$

Tablo 9. Su molekülünde indirgenebilir temsil ($\Gamma = A_1 + B_1$) [7, 8]

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
Γ	2	0	2	0	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	-1	1	-1	x

Hidrojen orbitalleri	E	C_2	σ_v	σ'_v
B_1 $H_a - H_b$				
Karakterler	1	-1	1	-1
A_1 $H_a \pm H_b$				
Karakterler	1 a b	1 a b	1 a b	1 a b
Oksijen orbitalleri	E	C_2	σ_v	σ'_v
p_y B_2				
Karakterler	1	-1	-1	1
p_x B_1				
Karakterler	1	-1	1	-1
p_z A_1				
Karakterler	1	1	1	1
s A_1				
Karakterler	1	1	1	1

Şekil 43. Su molekülündeki atom ve grup orbitallerinin simetrisi [7, 8]

Tablo 10. Suyun molekül orbitalleri [7,8]

Simetri	Molekül orbitalleri	Oksijenin atom orbitalleri	Hidrojen Atomlarının grup orbitalleri	Tamm
B ₁	$\Psi_6 =$	$c_9\psi(p_x) +$	$c_{10}[\psi(H_a) - \psi(H_b)]$	Karşıbağ (c_{10} eksi değerli)
A ₁	$\Psi_5 =$	$c_7\psi(p_z) +$	$c_8[\psi(H_a) + \psi(H_b)]$	Karşıbağ (c_8 eksi değerli)
B ₂	$\Psi_4 =$	$\psi(p_y)$		Bağ yapmayan
A ₁	$\Psi_3 =$	$c_5\psi(p_z) +$	$c_6[\psi(H_a) + \psi(H_b)]$	Neredeyse bağ yapmayan
B ₁	$\Psi_2 =$	$c_3\psi(p_x) +$	$c_4[\psi(H_a) - \psi(H_b)]$	Bağ (c_4 artı değerli)
A ₁	$\Psi_1 =$	$c_1\psi(s) +$	$c_2[\psi(H_a) + \psi(H_b)]$	Bağ (c_2 artı değerli)

Burada $c_i =$ atom orbitalleri üzerindeki katsayılarıdır. Oksijen atomları ile eşleştirmede grup orbitalleri atom orbitalleri gibi işlem görür.

5. Aynı tür işlemler oksijen orbitallerine de uygulanabilir. Her bir orbital bağımsız olarak incelenebilir. Oksijenin p orbitali işaret değiştirdiğinde katkı -1, işaret değiştirmede 1 olacaktır.

s orbitali, tüm simetri işlemlerinde değişmez, bu nedenle A₁ simetrisine sahiptir.

p_x orbitali, x eksenine ile aynı B₁ simetrisine sahiptir.

p_y orbitali, y eksenine ile aynı B₂ simetrisine sahiptir.

p_z orbitali, z eksenine ile aynı A₁ simetrisine sahiptir.

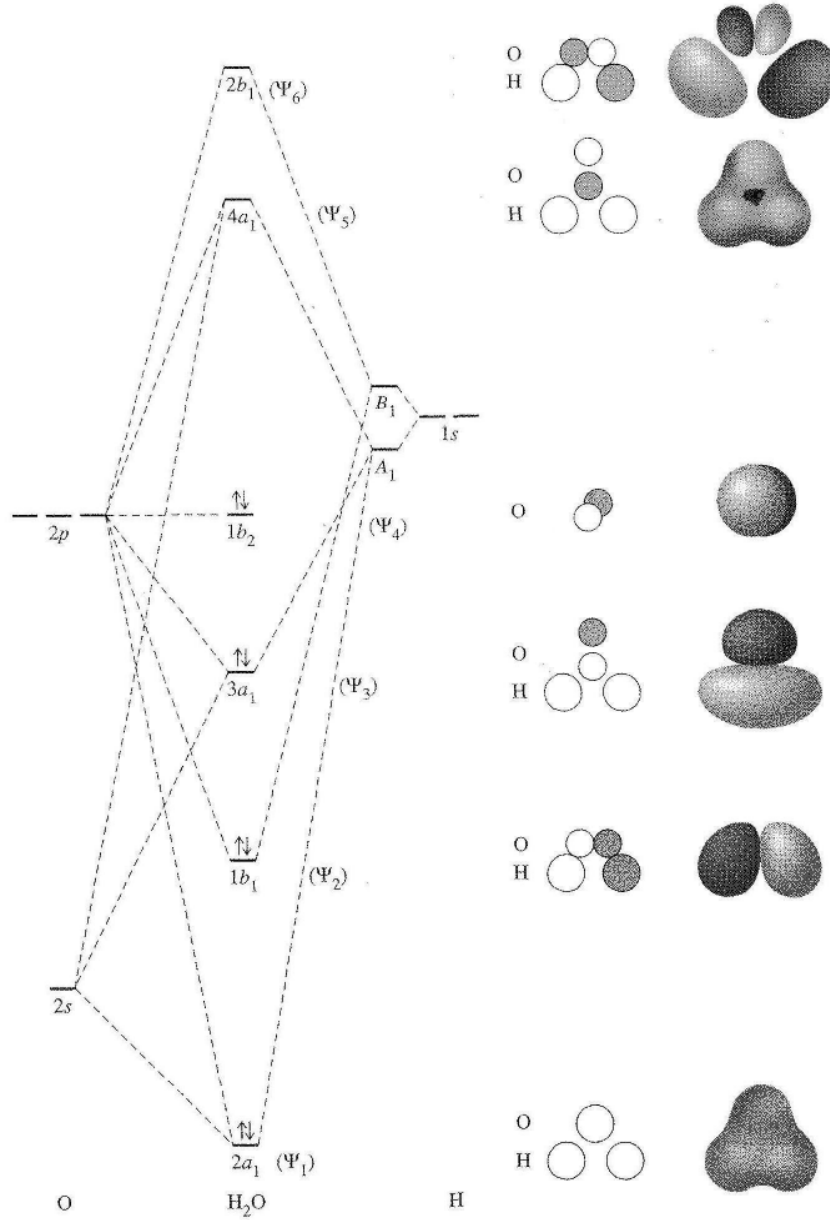
6. Molekül orbitalleri oluşturmak üzere bir araya gelen aynı simetrik atom ve grup orbitalleri Tablo 10'da ve Şekil 44'de gösterilmektedir. Bu orbitaller Ψ_1 'den Ψ_6 'ya doğru enerjilerine göre sıralanmıştır.

A₁ grup orbitali, üç molekül orbitali oluşturmak üzere oksijenin s ve p orbitalleri ile birleşir; bir bağ MO (Ψ_1), bir kısmen (çok az) bağ yapmayan MO (Ψ_3) ve bir karşıbağ MO (Ψ_5) meydana gelir. Oksijenin p_z orbitali, Ψ_3 molekül orbitaline, diğer orbitallerden daha az katkı verir. Oksijenin s orbitali ile hidrojenin grup orbitalleri bağ Ψ_1 ve karşıbağ Ψ_5 orbitalleri oluşturmak için zayıfça birleşirler, enerjileri atom orbitallerinin enerjilerine çok yakındır.

Hidrojenin B_1 grup orbitali, oksijenin p_x orbitali ile birleşerek Ψ_2 ile Ψ_6 bağ ve karşı bağ molekül orbitallerini oluşturur. Oksijenin p_y orbitali (B_1 simetrikli Ψ_4), hidrojenin $1s$ grup orbitalleri ile aynı simetride olmadığından bağ yapmaz ve bağ yapmayan molekül orbitali oluşturur. Sonuç olarak, iki bağ, iki karşı bağ ve iki bağ yapmayan (ya da kısmen bağ yapan) molekül orbitalleri meydana gelir.

Sekiz değerlik elektronu molekül orbitallerine yerleştirildiğinde, bağ orbitallerinde iki çift, bağ yapmayan molekül orbitallerinde iki çift elektron bulunur. Bu bağlar Lewis elektron-nokta yapısındaki iki bağ ve iki yalın çifte karşılık gelir. Bu yalın çiftlerden biri p_y orbitalinden gelen b_2 diğeri hidrojenlerin $1s$ orbitalleri ile oksijenin s ve p_z orbitallerinin bileşiminden oluşan a_1 , orbitalidir. H_2O nun molekül orbitalleri Şekil 44'de görülmektedir.

H_2O 'nun yaygın olarak, iki eşdeğer ortaklanmamış elektron çifti ve iki eşdeğer O-H bağı içerdiği kabul edilir. Su molekülünün molekül orbital diyagramı bilinen tanımdan farklıdır. Diyagramda, molekül düzlemine dik $2p_y$ orbitalini dolduran en yüksek enerjili elektron çifti bağ yapmaz. Sonraki iki elektron çifti, hidrojenlerin $1s$ orbitalleri ile $2p_z$ ve $2p_x$ orbitalinin örtüşmesinden oluşan bağ orbitallerini doldurur. En düşük enerjili çift, oksijenin büyük ölçüde değişmeyen $2s$ orbitalindeki ortaklanmamış elektron çiftidir. Yani eşdeğer kabul edilen bağlar ve de yalın çiftler aslında birbirinden farklıdır.



Şekil 44. H₂O molekül orbitalleri [7, 8]

1.3.4.3.2. NH₃ [$2d_1^2 1e^2 1e^2 3a_1^2$] Molekülü

VSEPR (değerlik kabuğu elektron çifti itmesi kuramı)'ye göre amonyak molekülü, bir ortaklanmamış elektron çiftli içeren üçgen piramit geometrisinde bir molekül olup simetrisi C_{3v} 'dir. Amonyakın bir molekül orbital şemasını oluşturmak için moleküle üstten bakmak daha uygundur, hidrojenlerin birinden geçen düzlem yz düzlemi olarak seçilir, C_3 dönme eksenini z eksenidir ve ortaklanmamış elektron çiftlerinden geçer. Hidrojenlerinin 1s

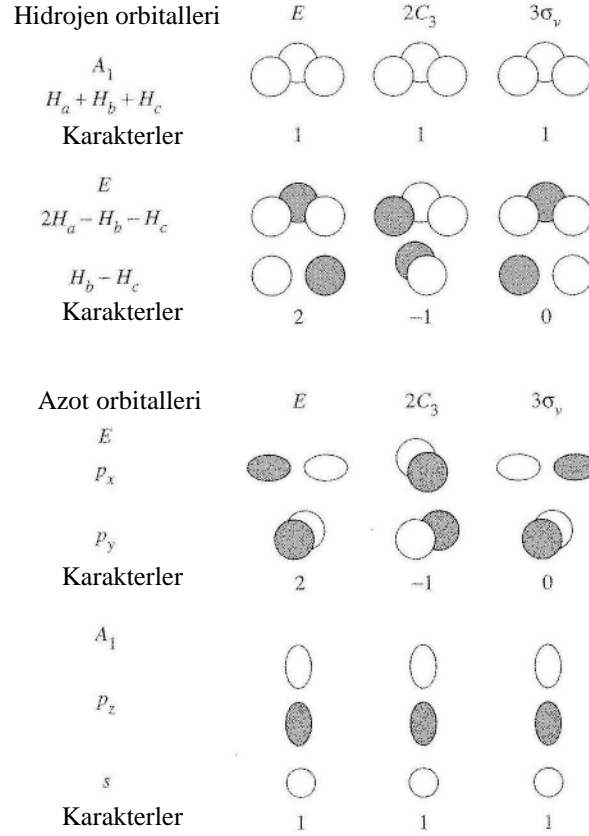
orbitalleri için indirgenebilir gösterim Tablo 11’de verilmektedir. Bu gösterim indirgenerek A_1 ve E indirgenemeyen gösterimleri elde edilir. Orbitallerin bileşimleri ile oluşan MO diyagramı Şekil 29’da verilmektedir. Burada üç 1s hidrojen orbitalinden biri A_1 , diğerleri E simetrikli üç tane grup orbitali meydana getirmektedir.

Tablo 11. Amonyaktaki atom orbitalleri için C_{3v} karakter çizelgesi ve indirgenebilir temsil [7, 8]

C_{3v} karakter çizelgesi					
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1		
E	2	-1	0	$(x, y), (R^x, R^y)$	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$
İndirgenebilir temsil $\Gamma = A_1 + E$:					
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
Γ	3	0	1		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
E	2	-1	0	$(x, y), (R^x, R^y)$	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

Azotun s ve p_z orbitalleri A_1 simetrisine, p_x , p_y çifti ise E simetrisine sahiptir, yani hidrojenlerin grup orbitalleri ile aynı simetriklidirler. Bunun anlamı, azot atomunun bütün orbitalleri hidrojen atomları ile örtüşme yeteneğine sahiptir. Su molekülünde olduğu gibi orbitaller önce simetriklerine göre gruplandırılır sonra eşleştirilirler.

Şimdiye kadar verilen örneklerde merkez atoma bağlı iki uç atomun grup orbitallerini elde ederken bunların atom orbitalleri toplanıp çıkarılmıştır. NH_3 da durum bu kadar kolay değildir. Üç hidrojenin 1s orbitallerinin toplamı A_1 simetrisindeki grup orbitallerini oluşturur fakat E simetrikli grup orbitallerini oluşturmak daha zordur.



Şekil 45. Amonyakın molekül orbitalleri [7, 8]

Molekül orbitallerini tanımlayan eşitliklerdeki şartlardan birine göre, LCAO'larda yer alan atom orbitallerinin her birinin katsayılarının kareleri toplamı, her atom orbitali için 1'e eşit olmalıdır. İkinci şarta göre ise, merkez atom orbitallerinin simetrisi, grup orbitallerinin simetrisiyle aynı olmalıdır. Bu durumda, E simetrikli SALC'ler, azot atomunun E simetrikli p_x , p_y orbitalleri ile çakışmalıdır. Bu koşul, H atom orbitallerinin her biri için bir düğüm düzlemi gerektirir. Üç atom orbitali ile oluşturulabilecek uygun bileşimler şöyledir:

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\psi(H_a) - \psi(H_b) - \psi(H_c)] \text{ ve } \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(H_b) - \psi(H_c)] \quad (1.53)$$

Grup orbitallerinde yer alan atom orbitallerine ait katsayıların karesi alınıp toplandığında elde edilen değer o atom orbitalinin grup orbitaline katkısını gösterir.

$$(H_a) \text{ için katkı ; } \left(\frac{2}{\sqrt{6}}\right)^2 = \frac{2}{3}$$

$$(H_a) \text{ ve } (H_c) \text{ için katkı ; } \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{2}{3}$$

(H_a) , (H_b) ve (H_c) 'nin her biri A_1 grup orbitaline 1/3 lük bir katkıya sahiptir

$$\frac{1}{\sqrt{3}}[\psi(H_a) + \psi(H_b) + \psi(H_c)], \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{3} \quad (1.54)$$

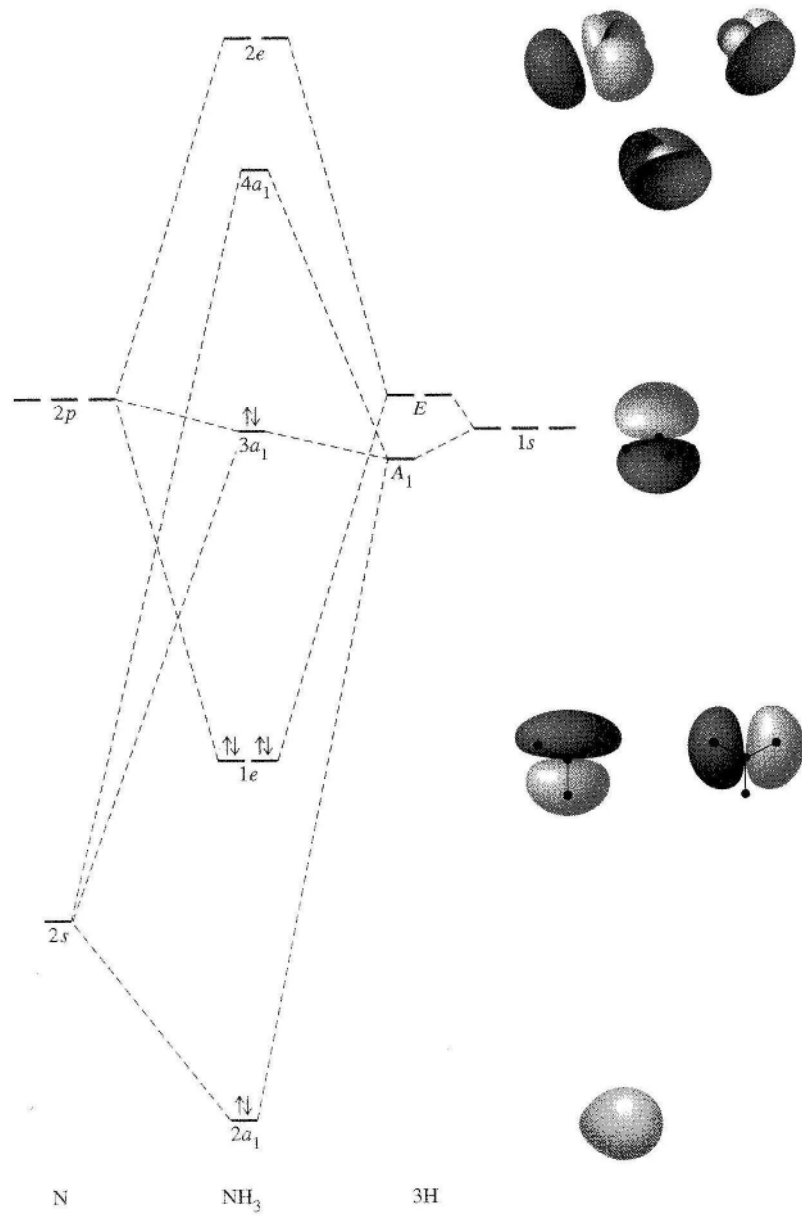
ve toplam katkı 1'e eşittir.

Şekil 45'de ve Şekil 46'da görüldüğü gibi her bir grup orbitali, azot orbitalleri ile birleştirilirken tek bir orbitalmiş gibi muamele görür. Azotun s ve p_z orbitalleri; bir bağ, bir bağ yapmayan ve bir karşıbağ olmak üzere üç a_1 orbitali vermek üzere hidrojenin A_1 grup orbitali ile birleştirilir. Bağ yapmayan orbital, hemen hemen azotun p orbitalidir. Azotun s orbitali, bağ ve karşıbağ orbitalleri oluşturmak üzere grup orbitalleri ile etkin bir şekilde birleşir. Azotun p_x ve p_y orbitalleri E grup orbitalleri ile birleşerek iki bağ ve iki karşıbağ olmak üzere dört tane e molekül orbitali oluşturur (e; 2 boyuta sahiptir, yani eş enerjili orbitallere karşılık gelir).

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\psi(H_a) - \psi(H_b) - \psi(H_c)] \text{ ve } \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(H_b) - \psi(H_c)] \quad (1.55)$$

Sekiz değerlik elektronu MO diyagramında yerleştirildiğinde, elektron-nokta yapısında olduğu gibi üç bağ ve bir bağ yapmayan elektron çifti elde edilir.

NH_3 'ün HOMO'su kısmen bağ özelliği gösteren $3a_1$ molekül orbitalidir. Bu orbital, hidrojenlerin 1s ve azotun $2p_z$ orbitalinin etkileşiminden oluşur ve bu grup orbitalinde düğüm düzlemi yoktur. Bu orbital, elektron-nokta gösterimi ve VSEPR modelindeki yalnız çiftine karşılık gelir. Amonyak, bu elektron çiftini vererek Lewis bazı olarak davranır.



Şekil 46. NH₃'ün molekül orbitalleri [7, 8]

1.3.4.3.3. BF₃ Molekülü

Bor triflorür klasik bir Lewis asididir. Bir elektron çifti alıcısı gibi davranan orbitali saptamak için BF₃'ün düzgün bir MO diyagramı gereklidir. BF₃ molekülü, NH₃ gibi üç katlı simetriye sahip olmasına rağmen, molekül orbitallerini tanımlama işlemi NH₃'den farklıdır, çünkü B atomunu çevreleyen flor atomları hem 2s hem de 2p elektronlarına sahiptir. Bu molekülde, flor atomlarının p_y eksenleri bor atomunu işaret edecek şekilde

seçilir, p_x eksenleri ise molekül düzleminindedir. D_{3h} nokta grubundaki grup orbitalleri ve bunların simetrisi Şekil 47’de ve molekül orbitalleri Şekil 48’de verilmektedir.

BF_3 molekülünde, B—F bağlarının kısmi çift bağ karakterine sahip olduğunu gösteren rezonans yapıları çizilebilir. Şekil 48’deki molekül orbital şemasında BF_3 , a_2'' simetrikli π bağ orbitalinde bir elektron çiftine sahiptir. Bu orbital dört atom üzerine yayılmıştır ve enerjisi beş tane bağ yapmayan orbitalin biraz altındadır. BF_3 toplam olarak; üç bağ yapan Ψ orbitaline ($4a_1'$ ve $3e'$), bir tane kısmi bağ yapan π orbitaline ($1a_2''$) ve flor atomları üzerindeki sekiz tane bağ yapmayan orbitale ($3a_1', 2e', 1a_2', 1e'', 4e'$) sahiptir.

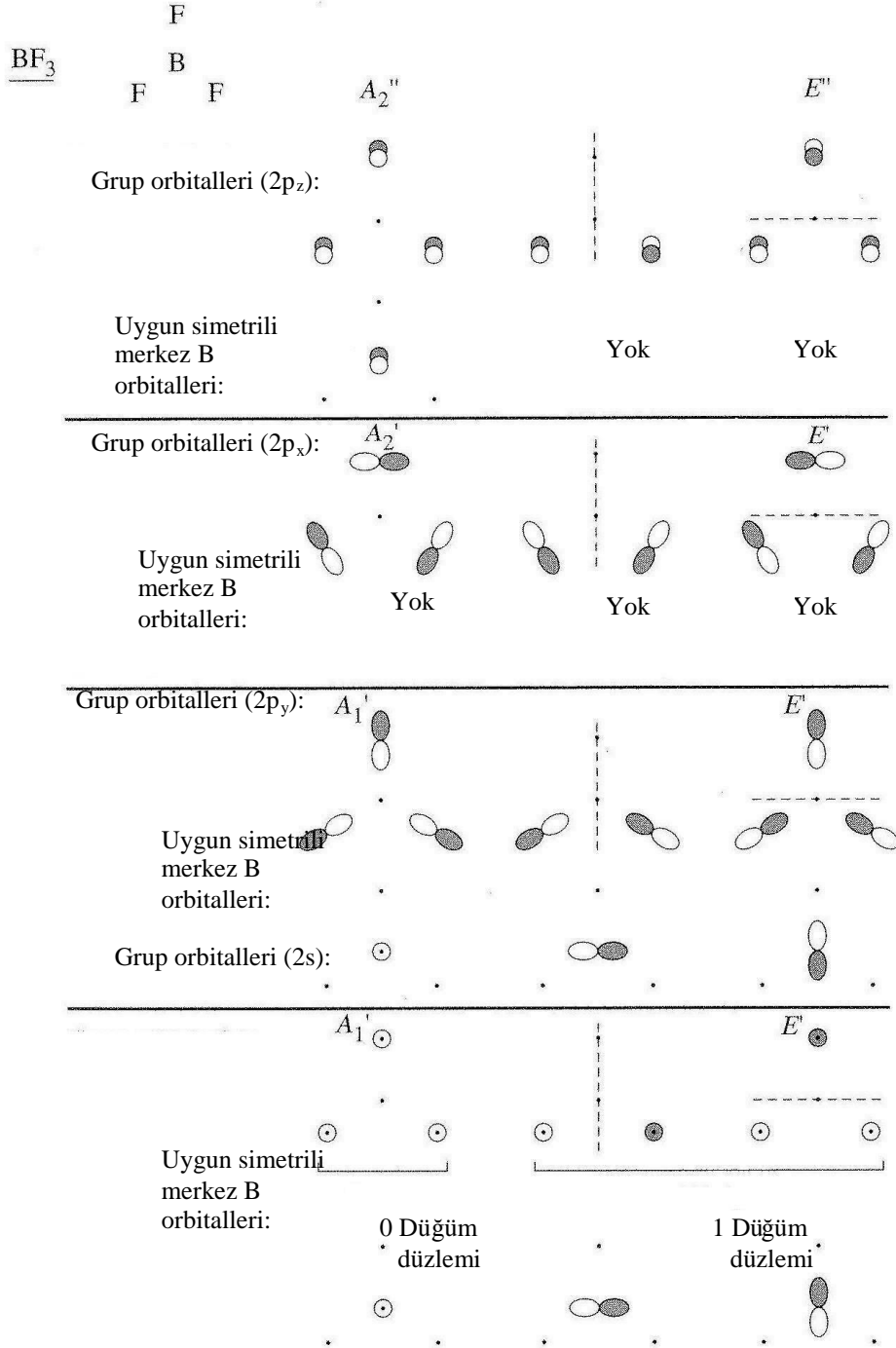
B ve F’un p orbital enerjileri arasındaki yaklaşık 10 eV’luk fark, bu π orbitalinin kısmi bağ yaptığını gösterir. BF_3 ’ün en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO), boş π orbitalidir ($2a_2''$). Bu orbital, borun $2p_z$ orbitali ile florların $2p_z$ orbitalleri arasında karşıbağ etkileşimi oluşturur ve Lewis asit-baz etkileşimlerinde bir elektron çifti alıcısı olarak (yani Lewis asidi olarak) davranabilir.

Diğer düzlem üçgen geometrikli moleküllerin molekül orbitalleri de benzer şekilde incelenebilir. SO_3 , NO_3^- ve CO_3^{2-} gibi düzlem üçgen moleküller, beklenildiği gibi üç σ ve bir π bağıyla BF_3 ile izoelektroniktirler ve molekül orbitalleri benzer şekilde bulunabilir.

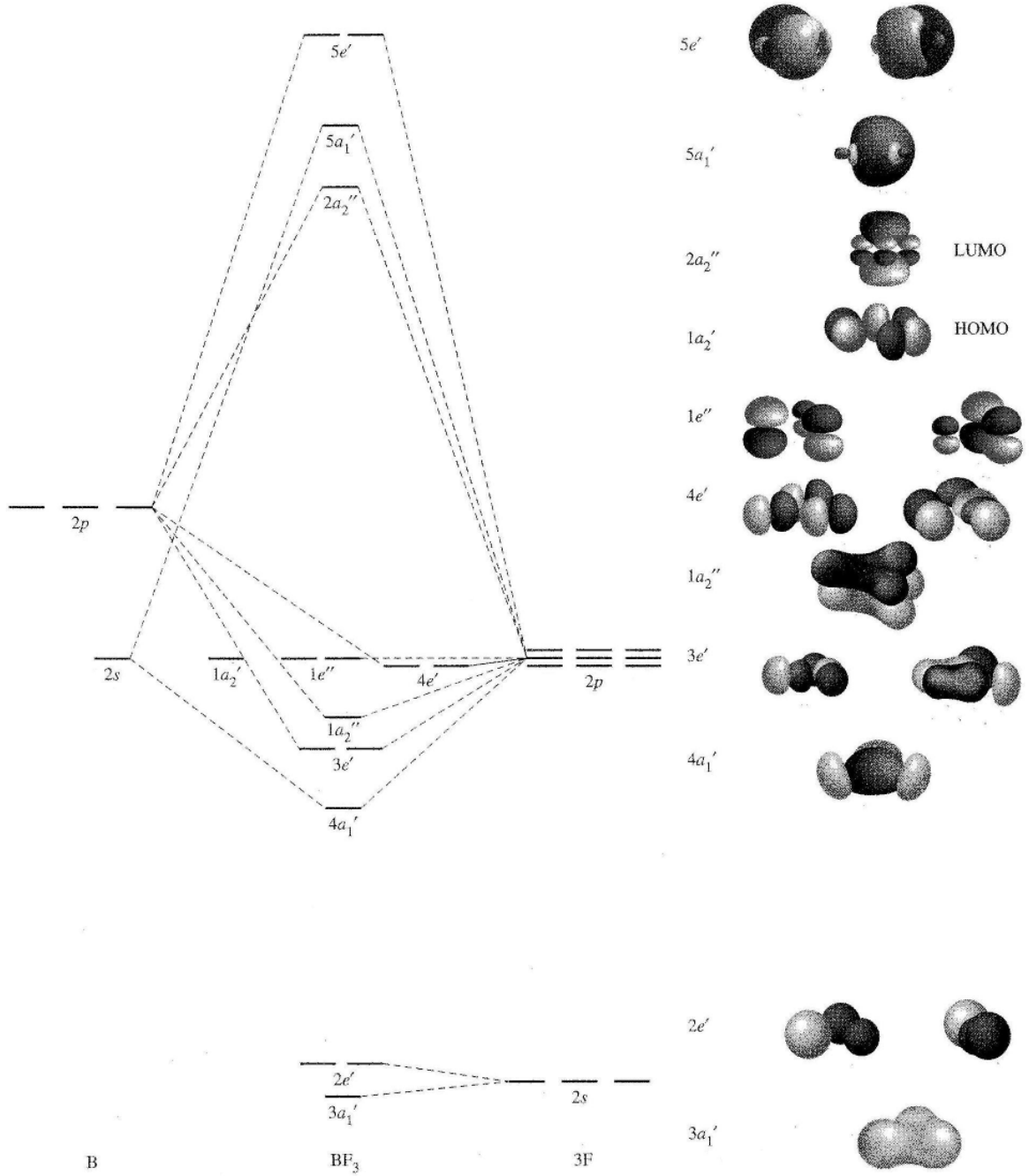
Daha karmaşık moleküllerin, molekül orbital şemaları için grup orbitalleri oluşturulmalıdır. Basit yaklaşım, ufak moleküllerdeki bağlanmanın nitel olarak tanımlanması için iyi bir yol göstericidir. Karmaşık moleküllerde, molekül orbital dalga denklemleri elde etmek için bilgisayar hesaplamalarına dayanan daha ileri yöntemler kullanılmalıdır. Bu ileri yöntemlerde molekül simetrisi ve grup kuramı daha çok kullanılır.

Açıklanan nitel yöntemler, orbitallerin enerjilerinin belirlenmesine yetmez, fakat bu orbitaller, şekillerine ve beklenen örtüşme miktarına göre yaklaşık olarak sıraya dizilebilir. Özellikle enerjileri orta seviyede olan orbitalleri sıralamak zordur. Bu orbitaller ister kısmi bağ yapan, ister kısmi karşıbağ yapan, isterse de kesinlikle bağ yapmayan orbital olsun, molekülün toplam enerjisine katkısı oldukça azdır ve toplam enerjide sadece ufak farklılıklar meydana getirirler. Böyle ara enerjili orbitaller, aslında bağ yapmayan orbitaller olarak tanımlanabilir. Bağ yapan iki orbital arasındaki enerji farklarının, molekülün toplam enerjisindeki rolü daha fazladır. π etkileşimleri σ etkileşimlerinden genellikle daha zayıftır, bu nedenle bir σ orbitali ile bir π orbitalinin oluşturduğu bir çift bağ, bir tek bağın tam iki katı kadar güçlü değildir. Dahası, aynı atomlar arasındaki tek bağlar, aynı atomlar arasında olmalarına rağmen oldukça çeşitli enerji değerlerine sahip olabilir. Bu

yüzden bir bağın enerjisi hesaplanırken, hangi moleküle ait olduğu, içinde bulunduğu sterik koşullar ve diğer etkenler tek tek ele alınmalıdır.



Şekil 47. BF_3 molekülünün grup orbitalleri [7, 8]



Şekil 48. BF_3 'ün molekül orbitalleri [7,8]

1.4. Gergin Yapılı Alkenlere Elektrofilik Katılma Reaksiyonları

1.4.1. Gergin Yapılı Alkenlerin Genel Özellikleri

İçerdiği atomların hibrit hallerine karşılık gelen bağ uzunluklarının ve bağ açılarının normal değerlerinden sapmasıyla iç enerjisi ve gerginliği artan alkenlere gergin yapılı

(gerilmiş) alkenler olarak adlandırılır ve bunların kimyasal aktiviteleri yüksektir [26, 27]. Bu moleküller, farklı moleküllerle ile kimyasal reaksiyona girerek gerginliklerini düşürme eğilimindedirler. Bu moleküllerin karakteristik özellikleri ile kimyasal aktiviteleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi organik kimyanın önemli araştırma alanlarından biridir [27, 28].

Gerilmiş alkenler birçok yönden normal alkenlerden farklıdır. Normal alkenler için farklı özellikler göstermeleri kendi karakteristik yapı özelliklerinden kaynaklanır. Örneğin halojenlerle verdikleri katılma reaksiyonlarında gösterdikleri davranışlar onların elektron (özellikle çifte bağlarının özellikleri) ve geometrik yapılarına bağlıdır. Gergin yapı alkenlerin birçoğu, çifte bağlarının düzlemsel olmayan bir yapı deformasyonu sonucu, karakteristik bir yapı değişimine (piramitleşmeye) uğramıştır [28, 29]. Çifte bağların yapısında gerçekleşen bu yapısal değişim, alkenin kimyasal özelliklerini ve dolayısıyla reaksiyonlardaki davranışlarını değiştirir.

Halojenlerin gergin yapı alkenlere katılma reaksiyonlarının yönü alkenin yapısal özelliklerine bağlı olarak halojenlerin normal alkenlere katılma reaksiyonlarından farklı olabilir [30]. Bundan sebeple, gerilmiş alkenlerin yapısal özellikleri ile halojenlerin onlara katılma reaksiyonlarının yönü arasındaki ilişkinin detaylı araştırılması kuantum kimyasının temel konularındandır.

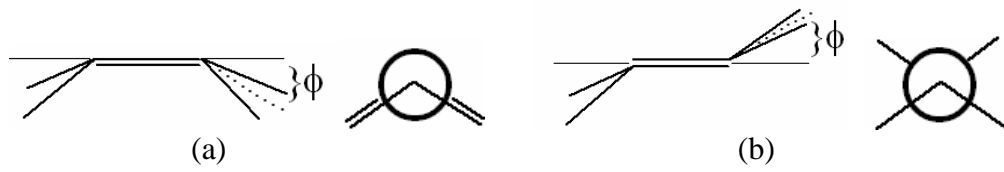
1.4.2. Piramitleşmiş Alkenler

Normal alkenlerde çifte bağların karbon atomları ve bu atomlara bağlı atom veya atom grupları ile aynı düzlem üzerinde bulunmaktadır. Bu durum normal alkenlerin çifte bağlarının karakteristik geometrik özelliğidir. Çifte bağların bulunduğu düzlemin üst ve alt kısımlarında elektron bulutunun yoğunluğu eşdeğerdir. Yani, çifte bağların elektron bulutunun dağılımı molekül düzlemine göre simetriktir. Gerilmiş alkenlerin çifte bağlarında bu durum farklıdır. Karbon atomlarından biri veya her ikisi de ve onlara bağlı atomlar (veya atom grupları) aynı düzlem üzerinde bulunmayan çifte bağlara piramitleşmiş çifte bağlar denir [28, 31, 32]. Bu türden çifte bağ içeren alkenlere piramitleşmiş alkenler adı verilir. Piramitleşmiş alkenler birçok yönden normal alkenlerden farklıdır. Bu farklılıklardan biri, piramitleşmiş alkenlerin oldukça yüksek reaksiyona girme yetkinlikleridir.

Alkenlerde çifte bağın piramitleşmesinin derecesini karakterize etmek için ϕ ve ϕ açılarından yararlanılır. Bu açılara piramitleşme parametreleri adı verilir [37]. ϕ açısı, çifte bağın karbon atomlarından birinin ve bu atoma bağlı R gruplarının merkezinden geçen düzlem(RCR düzlemi) ile xy düzleminin (molekül düzleminin) oluşturduğu açıdır [32]. Başka bir deyişle, ϕ pirmitleşme açısı, RCR düzlemi ile karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y eksenini) arasındaki açıdır. RCR ve RCC açıları ile belirlenen ϕ piramitleşme açısı aşağıdaki formül ile hesaplanır [31, 32].

$$\cos \phi = -\cos(\text{RCC}) / [\cos 1/2 (\text{RCR})] \quad (1.56)$$

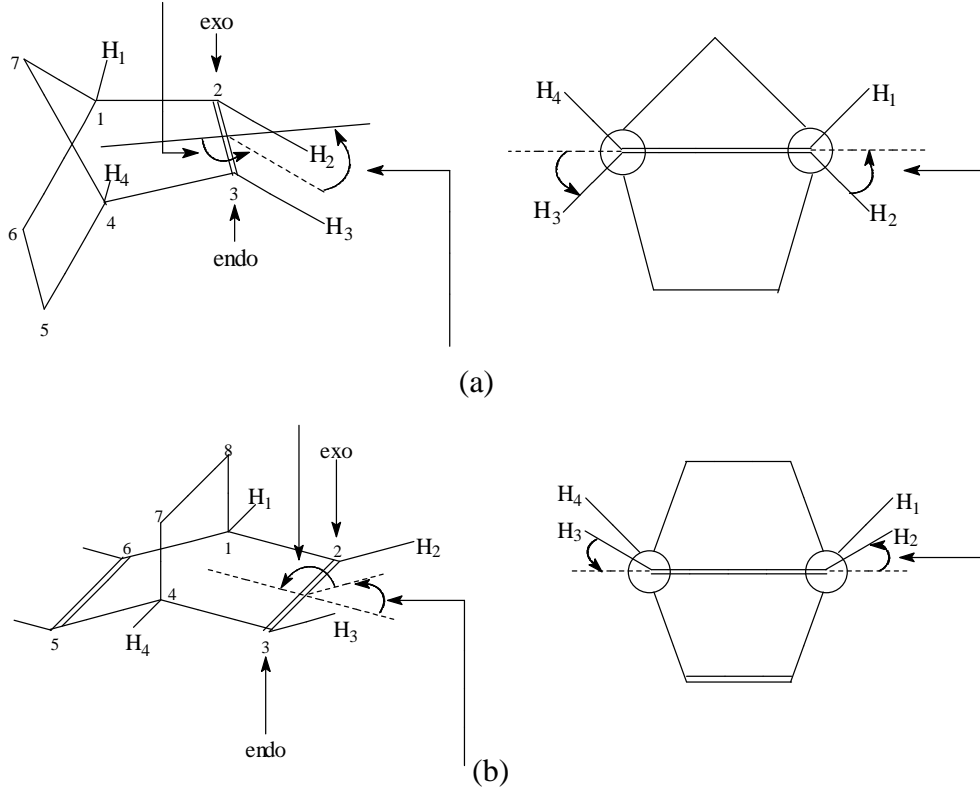
Aynı karbon atomuna heminal bağlı R gruplarının düzlemsel olmayan deformasyonu, yani R gruplarının molekül düzleminde aynı yönde sapsması sonucu çifte bağlar piramitleşir. Yani, molekül düzleminin, karbon atomlarının birinden geçen ve x eksenine paralel doğru boyunca bükülmesi sonucu çifte bağ piramitleşir. Farklı karbon atomlarına bağlanmış R gruplarının molekül düzleminde farklı yönlere sapsması da mümkündür. R grupları çift bağ düzleminde aynı yöne sapsmış olan alkenlere simetrik piramitleşmiş alkenler, R grupları zıt yönlere sapsmış alkenlere ise antisimetrik piramitleşmiş alkenler adı verilir [33, 34]. Şekil 49'da simetrik ve asimetrik piramitleşmiş çifte bağların şematik görünüşleri ve onların Newman izdüşümleri görülmektedir.



Şekil 49. Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çifte bağların şematik görünümü ve Newman izdüşümleri

Molekül düzleminin çifte bağında bulunan karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y koordinat eksenini) boyunca bükülmesi sonucunda karbon atomlarına bağlanmış R grupları düzlem dışına çıkarlar ve çifte bağ piramitleşir. Çifte bağların bu tür piramitleşmesi düzlemden kenara bükülme açısı (χ) ile belirlenir [33, 34, 35]. Düzlemden kenara bükülme açısı (χ) Şekil 50'de gösterilen dihedral açıların yardımı ile belirlenir.

Bu açı (χ), molekülün düzleminin Y eksenine göre bükülmesinde iki yarım düzlem arasındaki açının komşu açısıdır. Şekil 50’de, Bisiklo[2.2.1]non-en(norbornedien) (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien (b) moleküllerinin çifte bağlarının nasıl piramitleştiği ve onların Newman izdüşümleri (Houki sendeleme modeli [36]) görülmektedir.



Şekil 50. Norbornedien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien moleküllerinde çifte bağın piramitleşmesi

Şekil 50’de görüldüğü gibi, düzlemden kenara bükülme açısı (χ), çifte bağın bozulması sonucunda hidrojen atomlarının (R gruplarının) düzlemden kenara sapma derecesini karakterize eder. χ açısı, C1C2C3C4 ve H2C2C3H3 düzlemlerinin arasındaki açının komşu açısıdır ($\chi + \tau = 180^\circ$). Norbornedien molekülünde çifte bağ, hidrojen atomları düzlemin endo yüzünden kenara çıktığı için endo piramitleşmiştir. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünde hidrojen atomları düzlemin exo yüzünden kenara çıktığı için çifte bağ exo piramitleşmiştir. χ açısı $\phi_1 = \text{C1-C2-C3...H2(C1-C2-C3/H2-C2-C3)}$ ve $\phi_2 = \text{C4...C2-C3-H3(C4-C3-C2/H3-C3-C2)}$ iki yüzlü açılarının yardımı ile aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\chi = \frac{1}{2} [(180 - \varphi_1) + (180 - \varphi_2)] \quad (1.57)$$

Düzlemden kenara bükülme açısı (χ), molekül düzleminin y eksenini boyunca büküldüğünde iki yarım düzlemin arasındaki açının komşu açısıdır. Görüldüğü gibi, düzlemden kenara bükülme açısı çifte bağların deformasyonu sonucunda R gruplarının düzlemden sapma derecesini karakterize eder.

Moleküller, içlerinde var olan sterik, elektronik, elektrostatik ve diğer karşılıklı etkileşimler sonucu geometrik yapısını değiştirerek daha kararlı bir yapıya ulaşmaya çalışır. Alkenlerde bu türden değişimlerle beraber çifte bağların yapıları da değişebilir ve çifte bağın düzlemsel yapısı bozulabilir. Alkenlerin daha kararlı ve az gerilimli geometrik yapıya ulaşma çabası birçok yapı değişimlerine neden olduğu gibi çifte bağların da piramitleşmesine neden olur. Çifte bağın düzleminin bozulması sonucunda bağın normal yapısı değişir. Çifte bağın düzleminin bozulması molekül içinde var olan karşılıklı etkileşimlere yol açar. Yani çifte bağın piramitleşmesi normal yapıyı bozduğu için, molekülün kararlılığının azalmasıyla sonuçlanacağı gibi düşünülebilir, fakat alkenin çifte bağının piramitleşmesi ile artan gerginlik, piramitleşme sonucu kaybedilen gerginlikten çok daha azdır. Sonuçta çifte bağın piramitleşmesiyle molekül denge geometrik yapısına (kararlı geometrik yapısına) ulaşır ve toplam gerilim azalmış olur. Kuantum kimyası metotlarıyla yapılan hesaplamalar, gerilmiş alkenlerin çoğunda çifte bağın piramitleştiği bir geometrik yapıya sahip olduğunu göstermektedir [28, 38, 39, 40, 41, 42].

Teorik araştırmalara göre, trigonal merkezli çifte bağ özellikle, simetrik olmayan bir çevreye sahip olduğu zaman piramitleşir [39]. Çifte bağın piramitleşmesinde, molekül içindeki orbitallerin ve birbirine bağlı olmayan atom veya atom gruplarının karşılıklı etkileşimlerinin (hiperkonjugasyon ve torsiyon etkilerinin, torsiyon ve açı gerilimlerinin vb.) önemli olduğunu göstermektedir [28, 43]. Sonuç olarak, çifte bağların piramitleşmesi, gerilmiş alkenlerin karakteristik bir özelliğidir ve molekülün içyapısı ile alakalıdır.

1.4.2.1. Piramitleşmiş Alkenlerin Özellikleri

Piramitleşmiş alkenler gerilmiş alkenler olduğundan kimyasal aktiviteleri yüksektir. Piramitleşmiş alkenler normal alkenlere nazaran daha yüksek reaksiyona girme

kabiliyetine sahiptirler. Çifte bağların piramitleşme derecesi arttıkça alkenlerin kimyasal aktivitesi de artar [44]. Normal alkenlerden farklı olarak, piramitleşmiş alkenlerin çifte bağları düzlemsel olmayan bir yapıya sahip olduklarından, elektron bulutunun karbon atomlarının çekirdeklerinin düzlemine göre dağılımı simetrik değildir. Piramitleşmiş bir çifte bağda, bükülme ile birlikte, elektron yoğunluğu atomların yöneldikleri yönde (yüzde) azalırken, diğer yüzdeki elektron yoğunluğu artar. Endo piramitleşmiş norbornedien molekülünün çifte bağının exo yüzündeki elektron bulutunun yoğunluğu, endo yüzündeki elektron yoğunluğuna göre daha fazladır. Bu sebeple bu tür moleküller stereoselektif (yön seçiciliği) olarak elektron yoğunluğu daha yüksek olan exo yüzünden reaksiyona girerler. Bu tür moleküller elektrofil katılma reaksiyonlarında exo-selektivite (seçicilik) göstermeleri, özellikle çifte bağın piramitleşmesinden dolayıdır. İşte bu yüzden, gergin yapıli alkenlerin çifte bağının piramitleşmesi, katılma reaksiyonlarındaki π yüz (yön) seçiciliğinde önemli rol oynar [28, 45].

Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağların karbon atomlarındaki hibritleşmenin türü de değişir. Çifte bağların karbon atomlarındaki hibrit orbitallerinin değişmesi çifte bağların elektron bulutunun dağılımını ve molekülün özelliğini etkiler. Bilindiği gibi, normal çifte bir bağlı molekülde (örneğin etilen molekülünde) π orbitali genelde molekülün düzlemine dik olan p_z atom orbitallerinden oluşmaktadır. Çifte bağların piramitleşme derecesinin artmasıyla, molekülün π orbitalinin oluşumunda p_z atom orbitalinin payı azalırken, diğer atom orbitallerinin (p_x ve s) payı artar. Bu yüzden, çifte bağın piramitleşmesi, molekülün sınır orbitallerinin (HOMO ve LUMO) yapıları ve enerji seviyelerinin değişmesine sebep olur. Piramitleşmiş alkenler üzerinde yapılan araştırmalar, çifte bağların piramitleşme derecesinin artmasıyla molekülün HOMO orbitalinin enerji seviyesinin az değiştiğini, fakat LUMO orbitalin enerji seviyesinde ise önemli derecede azalma olduğunu göstermiştir [46]. Molekülün donör – akseptör özelliği gibi pekçok özelliği, sınır orbitallerinin enerji seviyeleri ile belirlendiğinden, çifte bağın piramitleşmesi molekülün birçok özelliğinin değişmesine neden olur.

Çifte bağların piramitleşmesi alkenin geometrik yapısının değişimiyle gerçekleştiğinden, molekülün nokta grubunun da değişmesine yol açar. Piramitleşmiş çifte bağın ve ona komşu olan C-C bağının uzunluğu artar. Piramitleşme, RCR ve RCC açılarının değerlerini de değiştirir. Normal alkenlerde RCR ve RCC açılarının değerleri

yaklaşık olarak 120° iken piramitleşmiş alkenlerde RCR açısının değeri genellikle artar, RCC değeri ise azalır.

1.4.3 Gergin Yapılı Alkenlere Elektrofilik Katılma Reaksiyonlarının Karakteristik Özellikleri

Gergin yapılı alkenlere halojenlerin elektrofil katılma reaksiyonları, normal alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarına ait olan genel özelliklerle beraber kendilerine özgü birçok karakteristik özelliklere sahiptir. Bu reaksiyonların kendine özgü karakteristlik özellikler göstermesinin temel sebebi alkenin doğasıdır. Gerilmiş alkenlere halojenlerin elektrofil katılma reaksiyonlarının en karakteristlik özelliklerinden biri onların yüksek bölge ve yön seçiciliğine sahip olmasıdır. Bu reaksiyonlarda bölge ve yön seçiciliği oluşmasında, çifte bağın geometrik ve elektronik yapısı büyük önem taşır. Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağların elektron bulutu eşdeğer paylaşılmadığından, halojenin π bağına saldırısı elektron yoğunluğunun yüksek olduğu yönden(yüzden) gerçekleşmektedir. Farklı konfigürasyonlu iki ve daha çok çifte bağa sahip alkenlerde, halojen öncelikle daha aktif (daha çok piramitleşmiş ve daha yüksek moleküler orbitalinde elektron yoğunluğu daha fazla olan) π bağına katılır. Bu sebeple, gerilmiş alkenlerin elektron yapısının detaylı araştırılması, halojenlerin onlara elektrofil katılma reaksiyonlarında bölge ve yön seçiciliğinin belirlenmesinde çok önemlidir.

Normal alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarının aslında halojenyum iyonu üzerinden gerçekleştiği bilinmektedir. Halojenlerin siklik(bi, tri, poli) gerilmiş alkenlere katılma reaksiyonları ise halojenyum iyonu ile beraber no-klasik katyonlar üzerinden de gerçekleştiği bilinmektedir. Bu yüzden, gerilmiş alkenlerin halojenlenmesinde, halojenyum üzerinden gerçekleşen reaksiyon ile no-klasik katyonlar üzerinden gerçekleşen reaksiyonun yarıştığı düşünülebilir. Halojenlerin gerilmiş alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının ilk basamağında oluşan alken...halojen moleküler kompleksinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bu reaksiyonların mekanizmasının genel özelliklerinin belirlenmesi için önemlidir.

Alken...halojen moleküler kompleksinin heterolitik parçalanması ile oluşan siklik yapılı halojenyum iyonunun izomerlerinin yapılarının, kararlılıklarının ve birbirine dönüşmesinin incelenmesi gerekir. Bu incelemeler, reaksiyonun iç mekanizmasının ve stereokimyasının belirlenmesi ve reaksiyon ürünlerinin yapı ve özellikleri hakkında fikir

yürütülmesine olanak sağlar. Halojenyum iyonunun izomerleşmesi daha kararlı izomerin oluşması yönünde gerçekleşir. Katılma reaksiyonu genelde halojenyum iyonunun en kararlı izomerinden gerçekleşir. Böylece, reaksiyonun akışının yönü, halojenyum iyonunun kararlı izomere dönüşmesini etkileyen faktörlerle belirlenir. Gerilmiş siklik alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarının halojenyum iyonunun hangi izomerinden gerçekleştiğini belirlemek için bu izomerlerin yapı ve kararlılığının incelenmesi gerekir. Genelde bu reaksiyonların no-klasik izomer üzerinden gerçekleştiği düşünülmesine rağmen, bu reaksiyonların birçok hallerde halojenyum iyonunun açık siklik yapılı izomerinden gittiği de bilinmektedir [28, 47, 48, 49]. Bundan sebeple, her bir gerilmiş siklik alkenin halojenlenme reaksiyonunu boyunca oluşan katyon intermediatın ve onun izomerlerinin ayrı ayrı incelenmesi daha doğrudur.

İki izole çifte bağa sahip bir moleküle bir elektrofilik atak olduğunda, genellikle çapraz (N-tipli) veya paralel (U-tipli) (veya bunların her ikisinin karışımı) olan transalluyar köprülü ürünler oluşur[50, 51, 52, 53]. Bu tip reaksiyonların deneysel sonuçları şaşırtıcıdır. Bazı durumlarda sadece çapraz veya sadece paralel köprülü ürün izole edilirken, bazı durumlarda ise her iki ürün de aynı anda oluşmaktadır[54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67]. Son yıllarda, İtagaki, hangi durumlarda çapraz köprülü durumun tercih edildiğini açıklamak amacıyla bir teori ileri sürmüştür[68]. Bu teoriye göre, çapraz köprünün oluşumunda orbital karışmasının etkisi vardır. Diğer durumlarda paralel katılmanın nasıl oluştuğunu hala tartışmalıdır. Bunun N- ve U-tipli ürünlerin termodinamik kararlılıklarından dolayı olabileceği Osawa tarafından önerilmiştir[50]. Osawa'ya göre; N- ve U-tipli ürünlerin termodinamik kararlılıkları arasındaki fark 10 kcal.mol^{-1} den düşük olduğu takdirde, her iki ürünün de oluşması mümkündür. Eğer bu fark 10 kcal.mol^{-1} den büyük ise daha kararlı olan ürün elde edilir. Ancak, Osawa'nın sunduğu empirik kural bu reaksiyonların yönünü belirleyen molekül içi iskelet izomerleşmesini (orbitallerin molekül içinde yeniden paylaşılması) yönlendiren esas faktörlerin açıklanmasında yeterli değildir. Bu açıklamada, reaksiyonun boyunca meydana gelen ara ürünlerin (intermediatların) tabiatı, yapı ve kararlılığı dikkate alınmamıştır. Bazı katılma reaksiyonlarının ürünlerinin sterokimyasını bu kurala göre açıklamak mümkün değildir.

Bu reaksiyonların mekanizmasını ve dinamik sterokimyasını detaylı olarak incelemek için, reaksiyon boyunca oluşan intermediatların (halkalı-köprülü, N- ve U-tipli katyonların) yapı ve kararlılıklarının belirlenmesi ve iskelet izomerlerinin incelenmesi çok önemlidir. Bu reaksiyonların akış yönü, alken...halojen moleküler kompleksinin heterolitik bölünmesi

sonucu oluşan siklik-köprülü halojenium katyonunun iskelet izomerizasyonunun yönü ile tayin edilir. Molekül içi iskelet izomerizasyonu daha kararlı bir iskelet yapısının oluşması yönünde gerçekleştirilir. Siklik-köprülü halojenium katyonu, çifte bağların çapraz mekanizmayla (N-tipli) ve paralel mekanizmayla (U-tipli) bağlanarak N- ve U-tipli katyonlara dönüşmesi mümkündür. Bu nedenle, siklik-köprülü halojenium katyonunun izomeri olan N- ve U-tipli katyonların kararlılıkları, katılma reaksiyonunun yönünü tayin etmede oldukça önemlidir. Bununla birlikte, N- ve U-tipli iyonların katyonik merkezlerinin incelenmesi ve bu merkezlere halojenür anyonunun (X) atak yapma olasılığı, katılma reaksiyonlarının yönünün ve oluşan ürünlerin sterokimyasının belirlenmesinde çok büyük önem taşımaktadır.

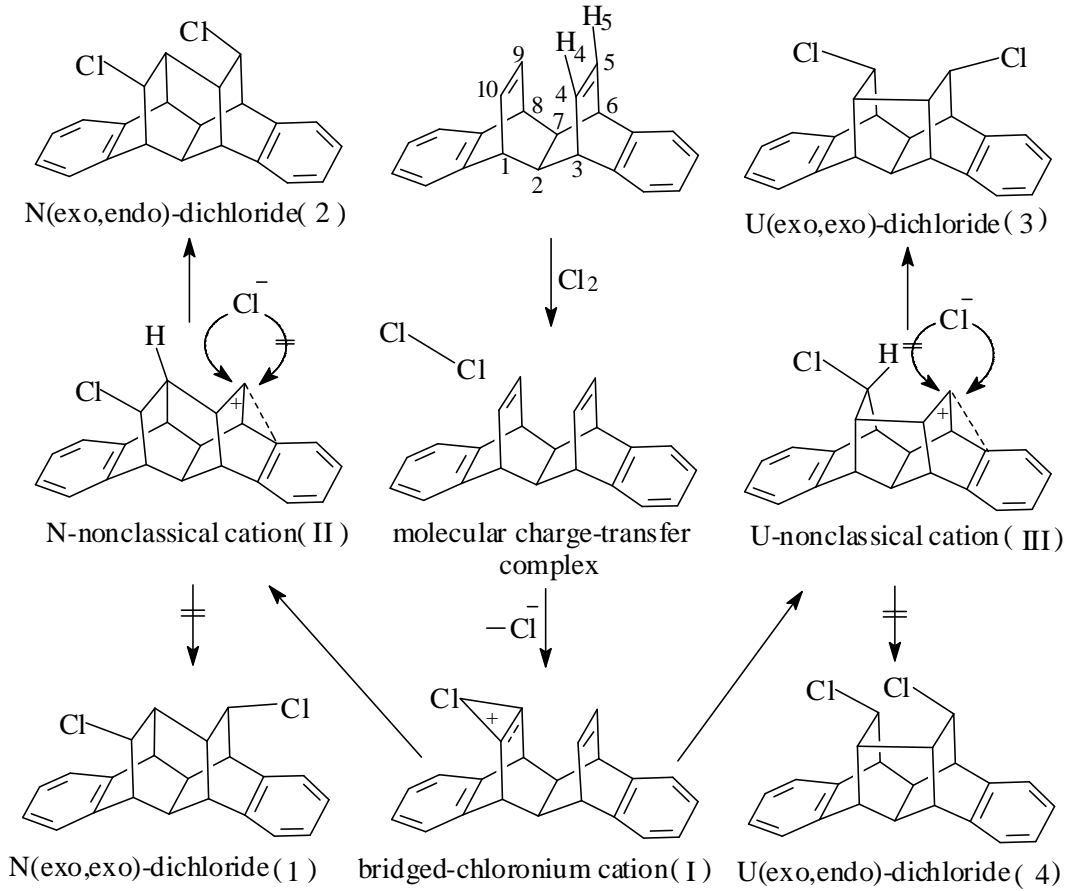
Yüz-yüze paralel çifte bağlar içeren gerilmiş akenlere halojenlerin elektrofilik katılma reaksiyonlarının karakteristik özellikleri, akenin yapısı ve doğasına büyük ölçüde bağlıdır. Alkenin yapısı ile elektrofilik katılma reaksiyonlarındaki davranışları arasındaki ilişki, çifte bağlarının piramitleşmesi hesaplanarak elektron yapısının incelenmesi ve geometrik parametreleri bulunarak geometrisinin incelenmesi ile belirlenebilir. Ayrıca alkenlerin elektrofilik ve nükleofilik reaktivite parametrelerini hesaplanması ve reaksiyona girmeye meyilli bölge veya merkezlerin belirlenmesi de alkenin yapısı ile katılma reaksiyonlarındaki davranışları arasındaki ilişkiyi belirlemede oldukça önemlidir[69]. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerinin farklı konfigürasyonlarının kararlılıkları ve sterokimyalarının ayrı ayrı incelenmesi, elektrofilik katılma reaksiyonlarının birçok karakteristik özelliğini yorumlamada esastır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Bisbenzotetrasiklo[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraen(BBTT) Molekülüne Klor'un Elektrofilik Katılma Reaksiyonunun Mekanizması ve Sterokimyası'nın DFT Metodu ile İncelenmesi

2.1.1. Giriş

Gergin yapılı alkenlere halojenlerin katılma reaksiyonları ve onların intermediatları kuantum kimyası metotları ile araştırılır[26, 28, 70, 71, 72,73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83]. Bu çalışmada, klorun bisbenzotetrasiklo [6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}] tetradeca-4,9,11,13-tetraen (BBTT) molekülüne elektrofilik katılma reaksiyonunun mekanizması ve sterokimyası araştırılmıştır ve bu reaksiyonun mekanizması Şekil 51'de görülmektedir.



Şekil 51. Klor'un BBTT molekülüne katılma reaksiyonunun mekanizması

BTT molekölünün geometrisi ve elektronik yapısı DFT (yoğunluk fonksiyonel teorisi) metodu ile hesaplanmıştır. Klor'un bu moleküle elektrofilik katılma reaksiyonun katyonik intermediatları (köprülü, N- ve U-tipli katyonlar) ile ürünlerin yapıları ve kararlılıkları DFT metotları ile araştırılarak bu reaksiyon teorik olarak incelenmiştir.

2.1.2. Hesaplama Metotları

BTT molekölünün elektronik yapısı ve geometrisi DFT/B3LYP (yoğunluk fonksiyonel teorisi/ Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyonu teorisi ile Lee-Yang-Parr yoğunluk korelasyon fonksiyonu)[84, 85] metodu ile 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p)[92] bazisleri ile araştırılmıştır. Katılma reaksiyonlarının olası katyonik intermediatlarının ve oluşan ürünlerinin yapıları B3LYP/6-311G(d) metodu ile incelenmiştir. Katyonların ve ürünlerin B3LYP/6-311G(d) metodu ile optimize edilmiş geometrilerinden yararlanarak enerjileri B3LYP/6-311++G(2d,p)[86] seviyesinde hesaplanmıştır. Optimize edilmiş geometrilerden yararlanarak çözücü (sikloheksan) etkisi CPCM (conducting polarized continuum model) metodu ile (UAKS kavite[87] dikkate alınarak) hesaplanmıştır. Hesaplamalar Gaussian 03[88] ve HyperChem 8[89] programları ile yapılmıştır.

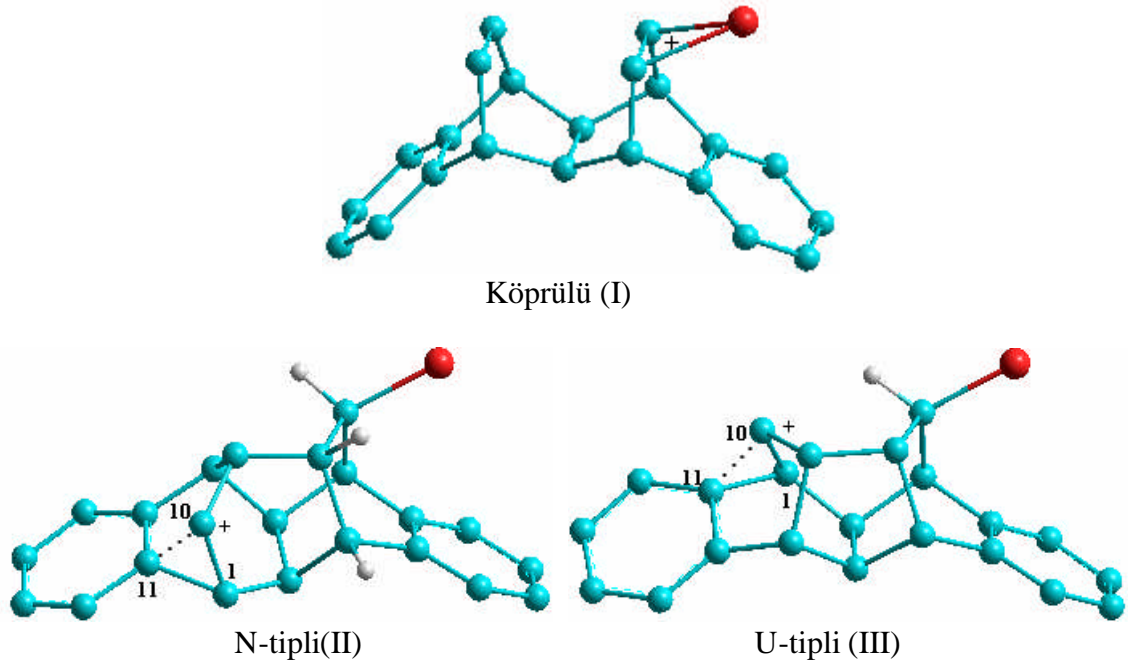
3. BULGULAR

BBTT molekülünün tam geometrik optimizasyonu DFT/B3LYP metodu ile 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) bazisleri kullanılarak elde edilmiş ve molekülün yapısı detaylı olarak incelenmiştir. Her bir metodun sonuçlarına bakılarak, çifte bağın yapısal deformasyonunu belirlemek amacı ile molekülün piramitleşme parametreleri[29, 90] hesaplanmıştır. ϕ piramitleşme açılarının (çifte bağlı karbonlar ve onlara bağlı grupları içeren düzlem ile atomların merkezlerini birleştiren doğru arasındaki açı)[29] değerleri ve düzlemden kenara bükülme açısı olan χ açısı (Şekil 51’de görülen C3C4C5C6 düzlemi ile H4C4C5H5 düzlemi arasındaki açı)[90] her bir metotla ayrı ayrı hesaplanmıştır. R_u mesafesi (karşılıklı C=C çifte bağ arasındaki mesafe) ve yönelme açısı (θ) (minimum enerjili BBTT molekülündeki doymamış dört karbon atomunu içeren iki düzlem arasındaki dihedral açı)[91] belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre BBTT molekülünün çifte bağ endo piramitleşmiştir. Bu sonuçların özeti Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. BBTT molekülünün hesaplanmış çifte bağ uzunluğu (Å), mesafe (Å) ve yönelme açısı (derece) ve piramitleşme parametreleri (derece).

Metot	$r_{C=C}$	R_u	θ	ϕ	χ
B3LYP/6-311G(d)	1,331	3,081	0,0	1,809	2,028
B3LYP/6-311++G(d,p)	1,332	3,088	0,0	1,813	2,054

Çifte bağların endo yüzden karşılıklı olarak birbirini engellemesinden ve çifte bağın exo yüzünde elektron yoğunluğu daha fazla olmasından dolayı, BBTT molekülünün çifte bağlarına klorun saldırısı exo yüzden gerçekleşir. Olefin-halojen moleküler CT(yük transfer)-kompleksleri, halojenlerin olefinlere ilk basamağının elektrofilik katılma olduğu katılma reaksiyonları ile oluştuğu bilinmektedir[26, 30, 72, 73, 74, 76, 78, 81]. Klorun polarizasyonu ve onu takip eden BBTT...Cl₂ moleküler CT-kompleksinin heterolitik bölünmesi sonucu Şekil 51’de görülen köprülü (I) kationu oluşur. Bu kation ve onun Şekil 52’de görülen izomerleri, klorun BBTT molekülüne gaz fazında ve çözücü ortamında katılma reaksiyonunun olası intermediatlarıdır.



Şekil 52. Katyonların B3LYP/6-311G(d) metodu ile optimize edilmiş geometrileri

Şekil 52’de görülen bu olası katyonik intermediatların yapılarını ve bağlı enerjilerini belirlemek amacıyla, tam geometrik optimizasyonları B3LYP/6-311G(d) metodu ile yapılmış ve toplam enerjileri (E_{tot}) hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d) metodu ile elde edilmiş geometriden yararlanarak, katyonların toplam enerjileri B3LYP/6-311++G(2d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(2d,p) metotları yardımıyla hesaplanmış ve bu bağlı değerler Tablo 13’de verilmiştir.

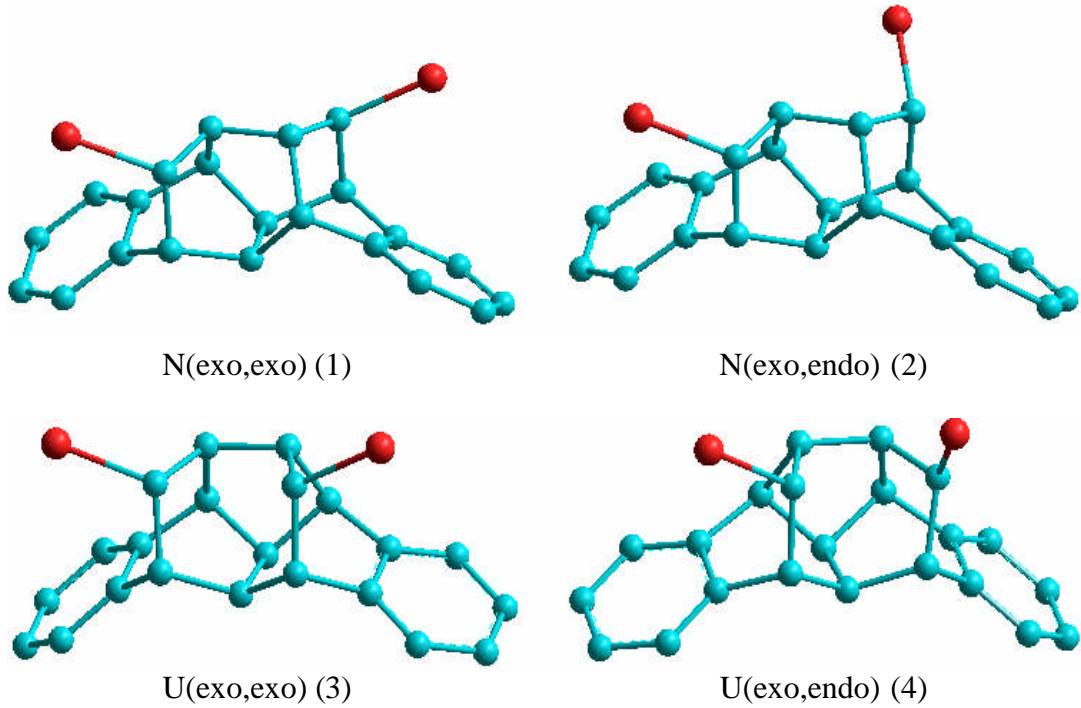
Tablo 13. Katyonların hesaplanmış bağlı enerjileri

Katyon	Bağlı enerji (kcal mol ⁻¹)		
	B3LYP/6-311G(d)	B3LYP/6-311++G(2d,p) //B3LYP/6-311G(d)	CPCM-B3LYP/6311++G(2d,p) //B3LYP/6-311G(d)
I	25,991	24,297	27,047
II	2,049	2,094	3,312
III	0,0	0,0	0,0

DFT hesaplamalarından elde edilen sonuçlara göre, N- ve U-tipli katyonlar köprülü (I) katyona göre daha karardır. Dolayısıyla köprülü katyon (I) un iskelet izomerleşmesi ile N- ve U-tipli katyonlara dönüşebilmesi termodinamik olarak mümkündür. N- ve U-tipli

katyonların toplam enerjileri arasındaki fark çok azdır ve kararlılıkları da neredeyse aynıdır. U-tipli katyon N-tipli katyona göre $3,312 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [CPCM-B3LYP/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d)] daha kararlıdır. N- ve U-tipli katyonların geometrik ve elektronik yapı analizleri, katyonik merkezdeki boş p orbitali ile benzen halkasının π orbitalleri arasında bir σ karakter etkileşimi olduğunu göstermiştir. Bu etkileşimin sonucu olarak, katyonların pozitif yükü kısmen de olsa benzen halkasına delokalize olur ve bu da iyonların kararlılıklarında bir artış sağlar. Bu etkileşim N- ve U-tipli iyonların elektronik ve geometrik yapılarında spesifik değişimlere sebep olur. No-klasik delokalize N- ve U-tipli katyonlar için, Şekil 51’de görüldüğü gibi C1-C10 bağının uzunluğu azalmış ve C1-C11 bağının uzunluğu artmıştır. B3LYP/6-311G(d) metodundan elde edilen sonuçlara göre, C1-C10 ve C1-C11 bağ uzunlukları sırasıyla; N-tipli katyon için $1,437 \text{ \AA}$ ve $1,722 \text{ \AA}$, U-tipli katyon için $1,436 \text{ \AA}$ ve $1,663 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca, N- ve U-tipli katyonların C10-C11 çekirdekler arası uzaklıkları sırasıyla; $1,592 \text{ \AA}$ ve $1,618 \text{ \AA}$ olarak aynı metotla belirlenmiştir. Bu nedenle, N- ve U-tipli iyonların kararlılıklarının belirlenirken, katyonun iskelet yapısı ve katyonik merkez ile benzen halkası arasındaki etkileşim önemlidir.

Klor’un, BBTT molekülüne elektrofilik katılma reaksiyonunun yönünü, köprülü (I) iyonun çapraz ve paralel mekanizma ile N- ve U-tipli no-klasik delokalize iyonlara izomerizasyonunun yönü belirler. Katılma reaksiyonu, Şekil 51’de verilen mekanizmada görüldüğü gibi, N- ve U-tipli klasik olmayan delokalize iyonlar üzerinden paralel olarak gerçekleşir ve sonuç olarak N- ve U-tipli ürünler oluşur. Şekil 53’de görülen bu N- ve U-tipli reaksiyon ürünlerinin geometrik yapılarının farklı kofigürasyonları B3LYP/6-311G(d) metodu ile tam optimize edilerek, toplam enerjileri hesaplanmış ve sterokimyası incelenmiştir. Ürünlerin, B3LYP/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d) ve CPMC-B3LYP/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d) metotları kullanılarak hesaplanmış bağıl enerji değerleri Tablo 14’de verilmiştir.



Şekil 53. Ürünlerin B3LYP/6-311G(d) metodu ile optimize edilmiş geometrileri

Tablo 14. Ürünlerin hesaplanmış bağıl enerjileri

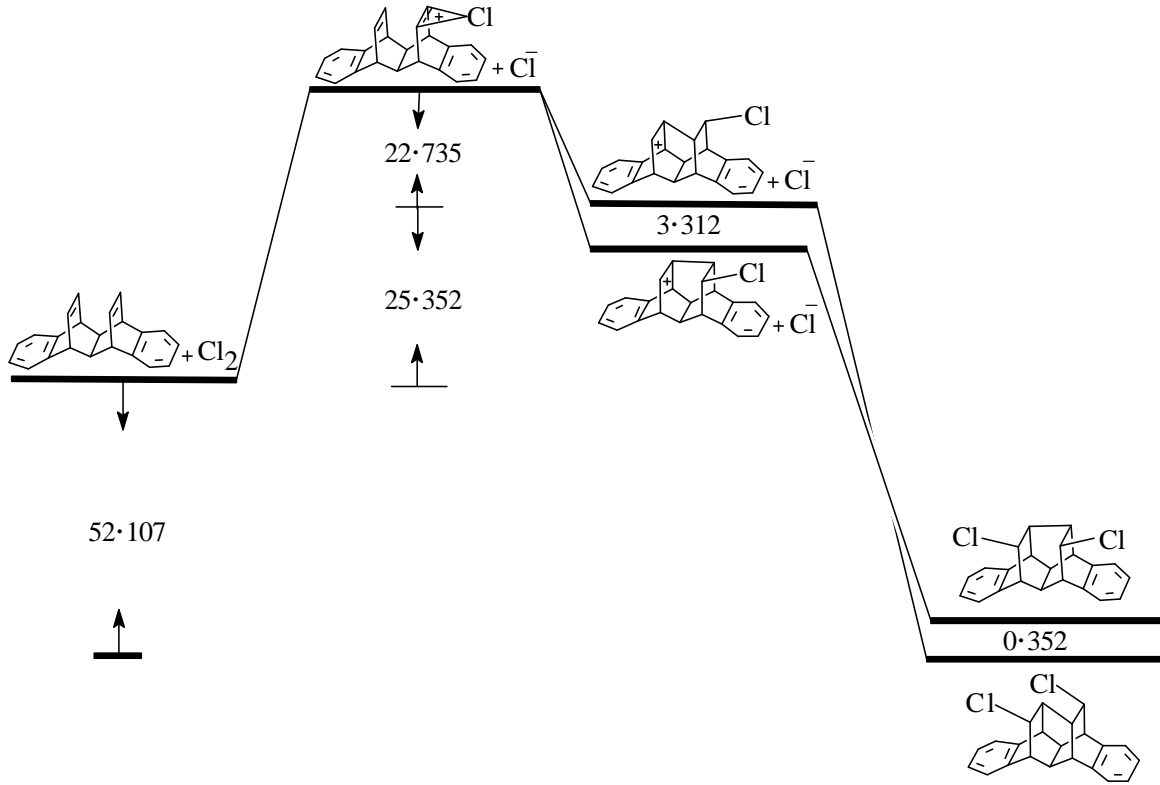
Ürünler	Bağıl enerji (kcal.mol ⁻¹)		
	B3LYP /6-311G(d)	B3LYP/6-311++G(2d,p) //B3LYP/6-311G(d)	CPCM-B3LYP/6-311++G(2d,p) //B3LYP/6-311G(d)
1	0,270	0,324	0,149
2	0,0	0,0	0,0
3	0,476	0,696	0,352
4	3,343	3,431	3,554

Tablo 14’de görüldüğü üzere, N-tipli diklorit molekülünün exo,exo ve exo,endo izomerlerinin toplam enerjileri arasındaki fark çok azdır ve bu moleküllerin kararlılıkları neredeyse aynıdır. Bu iki izomerin termodinamik olarak olabilirliklerine bakıldığında, yalnızca ikinci izomer üretilir (Şekil 51). Tablo 14’de görüldüğü üzere U-tipli diklorit molekülünün exo,exo izomeri exo,endo izomerine nazaran daha karardır ve bu yüzden exo,exo izomer üretilir. DDTT molekülünün klorlanma reaksiyonunda oluşan N(exo,endo) diklorit, N(exo,exo) diklorite nazaran daha kararlı olmasına rağmen, DDTT (endo,endo-tetrasiklo[4.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien) molekülünün klorlanma reaksiyonu sonucu

oluşan exo,exo izomer ürün, exo,endo izomerine göre daha kararlıdır[92]. Bu sonuç büyük olasılıkla sterik özelliklerden kaynaklanır.

Klorit anyonunun (Cl⁻), N- ve U-tipli no-klasik delokalize iyonların katyonik merkezlerine saldırısının yönünü belirlemede elektronik ve sterik faktörler önemlidir. N-tipli katyonun katyonik merkezi benzen halkasının elektron bulutu ile exo yüzünden etkileşimde olduğu için, klorit anyonunun bu merkeze nükleofilik saldırısı endo yüzden gerçekleşir ve böylece daha kararlı N-tipli exo,endo diklorit izomeri elde edilir. Klorit anyonunun, N-tipli iyonun katyonik merkezinin endo yüzünden atağı hidrojen atomları tarafından sterik engellenmemiştir (Şekil 52, katyon II). U-tipli iyonun katyonik merkezinin exo yüzü benzen halkasının elektron bulutu ile etkileşimde olmasına rağmen, klorit anyonunun bu merkeze nükleofilik saldırısı exo yüzünden gerçekleşir. Çünkü klorit anyonunun katyonik merkeze endo yüzünden yapacağı nükleofilik atak hidrojen atomları tarafından sterik olarak engellenmiştir (Şekil 52, katyon III). Bu sebeple U-tipli exo,exo izomer ürün oluşur. Buradan da görüleceği gibi, N- ve U-tipli no-klasik delokalize iyonların kararlılığı ve katyonik merkezlerinin yapısı, katılma reaksiyonlarının yönünün ve ürünlerin sterokimyasının belirlenmesinde oldukça etkilidir.

Klorun BBTT molekülüne katılma reaksiyonunun enerji diyagramı Şekil 54'de verilmiştir. BBTT-Cl₂ sisteminin enerji diyagramından görülebileceği gibi, reaksiyon köprülü katyonun enerji bakımından birbirine çok benzeyen N- ve U-tipli no-klasik delokalize katyonlara dönüşümü üzerinden gerçekleşir. Exo,endo-diklorit ürün N-tipli katyon üzerinden elde edilirken, exo,exo-diklorid ürün ise U-tipli katyon üzerinden elde edilir. Buna ek olarak, reaksiyon kinetik kontrol etkisi altında gerçekleşir. N-tipli ürün U-tipli ürüne göre 0,352 kcal.mol⁻¹[CPCM-B3LYP/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d)] daha kararlıdır. Osawa tarafından önerilen empirik kural[50] bu reaksiyon için geçerlidir çünkü, N- ve U-tipli ürünlerin kararlılıkları arasındaki fark 10 kcal.mol⁻¹ den azdır.



Şekil 54. BBTT-Cl₂ sisteminin enerji diyagramı.[CPCM-B3LYP/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d) seviyesinde elde edilmiş enerji değerleri (kcal.mol⁻¹)]

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

1. Bisbenzotetrasiklo[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraen(BBTT) molekülünün çifte bağı endo piramitleşmiştir.
2. Termodinamik kararlılıkları neredeyse aynı olan N- ve U-tipli no-klasik delokalize katyonlar köprülü (I) katyondan daha karardır. Bu nedenle katılma reaksiyonu, köprülü (I) iyonunun iskelet izomerleşmesi sonucu oluşan N- ve U-tipli no-klasik delokalize katyonlar üzerinden gerçekleşir.
3. N- ve U-tipli katyonların katyonik merkezlerinin yapısı, katılma reaksiyonlarının yön seçiciliğinde ve oluşan ürünlerin sterokimyasında önemli rol oynar.
4. N-tipli iyonun katyonik merkezinin exo yüzü benzen halkası ile etkileşim halinde olduğu için, klorit anyonunun bu merkeze nükleofilik saldırısı endo yüzünden gerçekleşir ve bunun sonucunda daha kararlı N-tipli exo,endo-diklorid izomer ürün elde edilir.
5. U-tipli iyonun katyonik merkezinin exo yüzü benzen halkasının elektron bulutu ile etkileşimde olmasına karşın, klorit anyonunun bu merkezinin endo yüzüne nükleofilik saldırısı strik olarak engellendiğinden, katılma exo yüzünden gerçekleşir ve daha kararlı U-tipli exo,exo izomer ürün elde edilir.
6. Teorik incelemelerle elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar ile uyum içerisindedir ve her iki durumda da N-tipli exo,endo izomer ürün ile U-tipli exo,exo izomer ürün elde edilmiştir.
7. Reaksiyon ürünlerinin kararlılıkları arasındaki fark çok azdır.
8. U-tipli katyon N-tipli katyona göre daha kararlı olmasına karşın, N-tipli ürün U-tipli ürüne nazaran daha karardır.

5. ÖNERİLER

Halojenlerin gergin yapılı alkenlere katılma reaksiyonlarının mekanizması ve dinamik stereokimyasının araştırılması son yıllarda oldukça popüler hale gelmiştir. Bu sayede katılma reaksiyonların genel teorisinin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalara talep arttıkça, kullanılan metotların ve bilgisayar programlarının daha da gelişeceği ve teorik kimya alanın gelecekte daha da popüler hale geleceği düşüncesindeyim.

6. KAYNAKLAR

1. Dalton, J., A New System of Chemical Philosophy, 1808, New Edition, Alexander Joseph and Peter Owen Limited, London, 1965.
2. Partington, R., A Short History of Chemistry, III. Edition, Macmillan, London, 1957, Reprinted, Harper&Row, New York, 1960.
3. Zeren, M.A., Atomlar Moleküller, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1998.
4. Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
5. Cramer, C. J., Essential of Computational Chemistry, II. Edition, Theories and Models, John Wiley&Sons, New York, 2002.
6. Levine, I.N., Quantum Chemistry, V Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2000.
7. Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., İnorganik Kimya, Nurcan Karacan ve Perihan Gürkan, İkinci Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
8. Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., Inorganic Chemistry, III. Edition, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2004.
9. Tunalı, N.K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.
10. Orgyzo, E.A. ve Porter, G.B., Contour surfaces for atomic and molecular orbitals, J. Chem. Educ. (1963) 40, 256-260.
11. Spessard, G.O., Spessard, G.L. ve Miessler, G.L., Organometalik Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1997.
12. Atkins, P.W., Fizikokimya, Yıldız, S., Yılmaz, H., ve Kılıç, E., Birinci Baskıdan Çeviri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
13. Atoji, M., Neutron Diffraction Studies of CaC₂, YC₂, LaC₂, CeC₂, TbC₂, YbC₂, LuC₂, and UC₂, J. Chem. Phys. (1961) 35, 1950-1960.
14. Overend, J. ve Thompson, H.W., Vibration-Rotation Bands of Monodeuteroacetylene and the Molecular Dimensions, Proc. Roy. Soc. (1956) A234, 306.
15. Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.
16. Miller, S.L. ve Towens, C.H., The Microwave Absorption Spectrum of (O¹⁶)₂ and O¹⁶O¹⁷, Phys. Rev. (1953) 90, 537-541.

17. Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond, III. Edition, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
18. Hendrickson, D.N. ve Drago, R.S., Physical Methods in Chemistry, W.B. Saunders, Philadelphia, 1977.
19. Emler, W.C. ve Mc Lean, A.D., The effects of basis set quality and configuration mixing in *ab initio* calculations of the ionization potentials of the nitrogen molecule, J. Chem. Phys. (1980) 73, 2297- 2303.
20. Gardner, J.L. ve Samson, J.A.R., Photoion and photoelectron spectroscopy of CO and N₂, J. Chem. Phys. , (1975) 62, 1447-1452.
21. Eland, J.H., Photoelectron Spectroscopy, Butterworths, London, 1974.
22. Mc Wenny, R., Coulson's Valence, III. Edition, Oxford University Press, Oxford, 1979.
23. Ballhausen, C.J. ve Gray, H.B., Molecular Orbital Theory, Benjamin, New York, 1965.
24. Verkade, J.G., A Pictorial Approach to Molecular Bonding and Vibrations, Springer-Verlag, New York, 1997.
25. Cotton, F.A., Chemical Application of Group Theory, III. Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
26. Chiappe, C., Rubertis, A. ve Detert, H. et al. Strain and Reactivity: Electrophilic Addition and Bromine and Tribromide Salts to Cyclic Allenes, Chem. Eur. J., 8 (2002) 967-978.
27. Hopf, H. Classics in Hydrocarbon Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. (2000) 320.
28. Abbasoğlu (Abbasov), R., Gergin Kuruluşlu Alkenlere Klor ve Bromun Elektrophil Birleşme Reaksiyalarının Mexanizminin ve Stereokimyasının Kvant-Kimyevi Araştırılması, Profesörlük Tezi, Azerbaycan Teknalogiya Üniversitesi, Gence, 2004
29. Borden, W.T. Pyramidalized Alkenes, Chem. Rev. 89 (1989) 1095- 1109.
30. Chiappe, C., Rubertis, A.ve Lemmen P. et al. Steric strain and reactivity: electrophilic bromination of trans-(1-methyl-2-adamantylidene)-1-methyladamantane, J. Org. Chem., 65 (2000) 1273-127.
31. Margetic, D., Williams, R. V. ve Warrener R. Pyramidalized Olefins: A DFT Study of the Homosesquinorbornene and Sesquibicyclo[2.2.2]octene, J. Org. Chem., 68 (2003) 9186-9190.
32. Vazquez, S., Camps, P. Chemistry of pyramidalized alkenes , Tetrahedron, 61 (2005) 5147-5208.

33. Mastryukov, V. ve Baggs, J., Pyramidalized alkenes: Theory and experiment, Structural chemistry, 11 (2000) 97-103.
34. Mastryukov, V., Chen, K-H. ve Allinger, L.N., Pyramidalized Cycloalkenes (Cyclohexene, Cycloheptene, and cis-Cyclooctene): An MM4 and ab Initio Study, J. Phys. Chem. A, 115 (2001) 8562-8566.
35. Maksic, M., Antol, I. ve Margetic, D., et al. Syn-Sesquinorbornenyl carbocations and their boron analogues: An abinitio and DFT study , J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (2002) 2057-2063.
36. Randan, N., Radon-Row N. ve Caramella, P., et al. Nonplanar alkenes and carbonyls: A molecular distortion which parallels addition stereoselectivity, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 2436-2438.
37. Balci, M. ve Bourne, S. ve Menzek, A., et al. Synthesis and structure of new systems containing pyramidalized double bonds, J. Chem. Cryst., 25 (1995) 108-116.
38. Can, H., Zahn, D. ve Balci, M., et al. The influence of heteroatoms on the extent of double bond pyramidalization, Eur. J. Org. Chem., (2003) 1111-1117
39. Morokuma, G., Nonplanarity of Π systems. An ab initio study of norbornene and norbornadiene, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 4445-4448.
40. Sauens, R., Haris, J., A computational study of tetrahedrene: strained alkene or bicarbene, J. Org. Chem., 66 (2001) 7951-7954.
41. Williams, R., Edwards, W. ve Gadgil, V., Pyramidalized olefins: Ab initio study and X-ray structure determination of bicyclo[2.2.2]octadienes, J. Org. Chem., 63 (1998) 5268-5271.
42. Williams, W., Colvin, M. ve Tran, N., A theoretical study of the exceptionally pyramidalized olefins , J. Org. Chem., 65 (2000) 652-667.
43. Hoethausen, M. ve Koch, W., Double-bond geometry in norbornene, sesquinorbornenes, and related compounds: A high-level quantum chemical investigation, J. Phys. Chem., 897 (1993) 10021-10027.
44. Watson, W., Stereochemistry and reactivity of systems containing pi electron, Florida: Verlag Chemie International, Deerfield Beach, (1983) 347.
45. Seebach, D., Maetzke, T. ve Klötzer, B., et al. Pyramidalization and reactivity of trigonal centers. X-ray crystal structure analysis of reagents for aminono acids synthesis, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 1781-1786.
46. Paguette, L. ve Shen, C., Isodicyclopentadienes and related molecules 49 synthesis, static structure and kinetic stability of a syn-sesquinorborna- triene, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 1159-1164.
47. Burritt, A., Coxon, J. ve Steel P., Bromination of exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}] non-6-ene, J. Org. Chem., 61 (1996) 4328-4335.

48. Coxan, J., Steel, P. ve Burritt, A., et al. Bromination of exo- and endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene, Tetrahedron, 51 (1995) 8057-8072.
49. Menzek, A., Saraçoğlu, N., Daştan, A., Balcı, M. ve Abbasoğlu R., Bromination of benzohomobarrelene derivatives: 10. High temperature bromination, Tetrahedron, 53 (1997) 14451-14462.
50. Osawa, E., Aigami, K. ve Inamoto, Application of force field calculations to organic chemistry—V: Steric interpretation of electrophilic transannular addition to juxtaposed double bonds, Y., Tetrahedron, 34 (1978), 509-515.
51. Lin, C.T., Wang, N.J., Yeh, Y.L. ve Chou, T.C., Synthesis, reactions and thermal properties of *endo*-5,12: *endo*-6,11-dietheno-5,5a,6,11,11a,12-hexahydronaphthacene, Tetrahedron, 51 (1995), 2907-2928.
52. Lin, C.T., Wang, N.J., Tseng, H.Z. ve Chou, T.C., Synthesis and Transannular Reactions of a Polycyclic Compound Containing Three Parallel Face-to-Face Double Bonds, J. Org. Chem., 62 (1997), 4857-4861.
53. Lin, C.T., Hsu, H.C. ve Chou, T.C., Diels–Alder Cycloaddition of 11-Oxapentacyclo[6.5.2.2^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-heptadeca-4,14,16-triene-4,5-dicarboxylic Anhydride with Cyclopentadiene and the Transannular Reactions of the Resulting Cycloadducts, J. Org. Chem., 64 (1999), 7260-7264.
54. Soloway, S.B., Damiana, A.M., Sims, J.W., Bluestone, H. ve Lidov, R.E., Skeletal Rearrangements in Reactions of Isodrin and Endrin, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960), 5377-5385.
55. Franz, V.H.J., Hobold, W., Hohn, R., Muller-Hagen, G., Muller, R., Pritzkow, R. ve Schmidt H., Elektrophile Additionen an cis,cis-Cyclooctadien-(1,5), J. Prakt. Chem., (1970) 320, 622-634.
56. Haufe, G., Kleinpeter, E., Muhlstadt, M. ve Graefe, J., Reaktion von (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Wasser oder Methanol, Monatshefte f. Chem., 109 (1978), 575- 585.
57. Maturro, M.G., Adams, R.D. ve Wiberg K.B., X-Ray crystal structure of 1,5-dibromotetracyclo[4.2.2.2.^{2,5}0^{2,6}]dodecane, Chem. Commun, 17 (1981), 878-879.
58. Uemura, S., Fukuzawa, S., Toshimitsu, A. ve Masaya, Iodine-induced formation of bicyclo[3.3.0]octane derivatives from 1,5-cyclooctadiene, O., J. Org. Chem., 48 (1983), 270-273.
59. Wiberg, K.B., Maturro, M.G., Okarma, P.J. ve Jason, M.E., Tricyclo[4.2.2.2.2,5]dodeca-1,5-diene, J. Am. Chem. Soc., 6 (1984), 2194-2200.
60. Kimura, M. ve Morossawa S., Chemistry of proximal double bonds: reaction of 9,10-benzotricyclo[4.2.2.2.2,5]dodeca-3,7,9-triene with bromine, J. Org. Chem., 50 (1985), 1532-1534.

61. Shea, K.J., Greeley, A.C., Nguyen, S., Beauchamp, P.D., Aue, D.H. ve Witzeman, J.S., Synthesis, bromination, and photoelectron spectra of meso-bridgehead dienes, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986), 5901-5908.
62. Haufe, G., Alvernhe, G. ve Laurent, A., Different selectivities in bromofluorination reactions using N-bromosuccinimide/triethylamine tris hydrofluoride or Olah's reagent, *Tetrahedron Lett.*, (1986) 4449-4452.
63. Murty, B.A.R.C., Pinkos, R., Spurr, P.R., Fessner, W.D., Lutz, G., Fritz, H., Hunkler, D. ve Prinzbach, H., The Pagodane Route to Dodecahedranes Unsaturated (Hyperstable) and Saturated Bissecododecahedranes, *Chem. Ber.*, 125 (1992), 1719-1739.
64. Pinkos, R., Melder, J.P., Weber, K., Hunkler, D. ve Prinzbach, H., The pagodane route to dodecahedranes: Highly functionalized, saturated and bis-unsaturated pentagonal dodecahedranes via SN2 cyclizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993), 7173-7191.
65. Herges, R. ve Neumann, H., Electrophilic additions to tetrahydrodianthracene, *Liebigs Ann.*, 7 (1995), 1283-1289.
66. Robinson, R.E. ve Myers, D.Y., Reactions of reduced cyclophanes: Electrophilic bromination — A double homoconjugate addition, *Tetrahedron Lett.*, 40 (1999), 1099-1100.
67. Günbaş, D.D., Algı, F., Hökelek, T., Watson, W.H. ve Balcı, M., Functionalization of saturated hydrocarbons. High temperature bromination of octahydropentalene. Part 19, *Tetrahedron*, 61 (2005), 11177-11183.
68. Inagaki, S., Fujimoto, H. ve Fukui, K., Orbital mixing rule, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976), 4054-4061.
69. Roy, R. K., Krishnamurti, S., Geerlings, P. ve Pal, S., Local Softness and Hardness Based Reactivity Descriptors for Predicting Intra- and Intermolecular Reactivity Sequences: Carbonyl Compounds, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998), 3746-3754.
70. Belluci, G., Chiappe, C., Bianchini, R., Lenoir, D. ve Herges, R.J., Nature of the Interaction of Olefin-Bromine Complexes. Inference from (E)-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhex-3-ene, the First Example of an Olefin Whose Reaction with Bromine Stops at the Stage of π -Complex Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), 12001-12002.
71. Herges, R., New Findings in the Electrophilic Addition of Halogens to Olefins, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995), 51-53.
72. Ruiz, E., Dennis, R., Salahub, R. ve Vela, A., Charge-Transfer Complexes: Stringent Tests for Widely Used Density Functionals, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 12265-12276.

73. Brown, R.S., Investigation of the Early Steps in Electrophilic Bromination through the Study of the Reaction with Sterically Encumbered Olefins, *Acc.Chem. Res.*, 30(3) (1997), 131-137.
74. Bianchini, R., Chiappe, C., Lenoir, D., Lemmen, P., Herges, R. ve Grunenberg, J., Spectroscopic Detection and Theoretical Studies of a 2:1 Bromine-Olefin π Complex, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 36 (1997), 1284-1287.
75. Smith, B., Examining the Bromination of Benzobicyclooctadiene by ab Initio Methods, *J. Org. Chem.*, 63 (1998), 2661-2664.
76. Bianchini, R., Chiappe, C., Moro, L.G., Lenoir, D., Lemmen, P. ve Goldberg, N., Spectroscopic and Theoretical Investigations of Electrophilic Bromination Reactions of Alkynes: The First Evidence for π Complexes as Reaction Intermediates, *Chem Eur. J.*, 5 (1999), 1570-1580.
77. Rathere, R., Lindeman, S.V., Zhu, C.J., Mori, T., Schleyer, R.P. ve Kochi, J.K., Steric Hindrance as a Mechanistic Probe for Olefin Reactivity: Variability of the Hydrogenic Canopy over the Isomeric Adamantylideneadamantane/Sesquihomoadamantene Pair (A Combined Experimental and Theoretical Study), *J.Org. Chem.*, 67 (2002), 5106-5116.
78. Lenoir, D. ve Chiappe, C., What is the Nature of the First-Formed Intermediates in the Electrophilic Halogenation of Alkenes, Alkynes, and Allenes?, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003), 1037-1044.
79. Chiappe, C., Detert, H., Lenoir, D., Pomelli, C.S. ve Ruasse, M.F., Polarizability Effects and Dispersion Interactions in Alkene-Br₂ π -Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003), 2864-2865.
80. Herges, R., Papafliopoulos, A., Hess, K., Chiappe, C., Lenoir, D. ve Detert, H., *cis*-Bromination of Alkynes without Cationic Intermediates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005), 1412-1416.
81. Chiappe, C., Pomelli, C.S., Lenoir, D. ve Wattenbach, C., The first intermediates in the bromination of bicyclo[3.3.1]nonylidenebicyclo[3.3.1]nonane, combination of experiments and theoretical results, *J. Mol. Model.*, 12 (2006), 631-639.
82. Wang, S.C. ve Tantillo, D.J., The Mechanism of Semibullvalene Bromination, *Eur. J. Org. Chem.*, 3 (2006), 738-745.
83. Balci, M., Güney, M., Daştan, A. ve Azizoğlu, A., The Effect of the Double Bond Pyramidalization on the Mode of the Bromination Reaction: Bromination of Benzobicyclononadiene, *J. Org. Chem.*, 72 (2007), 4756-4762.
84. Lee, C., Yang, W. ve Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988), 785-789.
85. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993), 5648-5652.

86. Krishnan, R., Binkley, J.S., Seeger, R. ve Pople, J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980), 650-654.
87. Takano, Y. ve Houk, K.N., Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules, *J. Chem. Theory. Comput.*, 1 (2005), 70-77.
88. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., ve Arkadaşları, *Gaussian 03 (Revision B.03)*, Gaussian, Pittsburgh, PA, 2003.
89. *HyperChem Release 8 for Windows*, Hypercube, Inc., USA, 2007.
90. Ermer, O., Bell, P. ve Mason, S.A., Double-Bond Geometry of Norbornene: Neutron Diffraction Measurement of a Derivative at 15 K, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989), 1239-1241.
91. Osawa, E., Aigami, K. ve Inamoto, Y., Steric effects in photochemical intramolecular [$\pi_2 + \pi_2$] ring closure reaction of polycyclic diolefins leading to strained cage molecules. Empirical force field calculations, *J. Org. Chem.*, 42 (1977), 2622-2626.
92. Abbasoglu, R. ve Uygur, Y., *Ab initio* and DFT investigation of electrophilic addition reaction of chlorine to *endo,endo*-tetracyclo[4.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-diene, *Indian J. Chem.*, 46A (2007), 396-400.

ÖZGEÇMİŞ

01.12.1981 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Trabzon'da tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde okumaya hak kazandı ve 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2007-2008 yılları arasında Amerika Birleşik Devletleri'nde bir yıl süre ile İngilizce eğitimi aldı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.