

KİMYASAL BAĞLAR I

KOVALENT BAĞ

Yrd.Doç.Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Kimyasal Bağlar

Kararlı Yapıya Ulaşma:

Atomların bağlarla birbirlerine bağlanarak molekül oluşturmalarının sebebi, molekülün kendisini oluşturan atomlarda daha kararlı ve daha düşük enerjiye sahip olmasıdır.

Atomların elektronik yapıları ile kimyasal bağ arasında önemli bir ilişki vardır. Periyodik çizelgede soy gazlar, bir atomlu moleküller, yani atomlardan ibarettir ve normal olarak diğer atomlarla tepkime vermezler. Zaten düşük enerjili olan bu atomlar bileşik oluşturarak daha düşük enerji düzeyine ulaşamazlar. Soy gazların düşük enerjili olmalarının nedeni, değerlik tabakası orbitallerinin tam dolu olmasıdır.

Normal olarak kimyasal bağın oluşumunda, sadece değerlik elektronlarının rol aldığı düşünülür ve oluşan molekülde birbirine bağlanan her atom da kararlı elektron yapısı kazanır.

Bağ Türleri

Atomlar üç farklı şekilde, yani, elektron kaybederek, elektron kazanarak veya elektron ortaklaşarak kararlı elektronik yapıya ulaşabilirler. Bu açıdan elementler üç gruba ayrılabilir:

1. Kolaylıkla bir veya daha fazla elektron verebilen elektropozitif elementler.
2. Elektron alabilen elektronegatif elementler.
3. Elektron alma veya verme eğilimi düşük olan elementler.

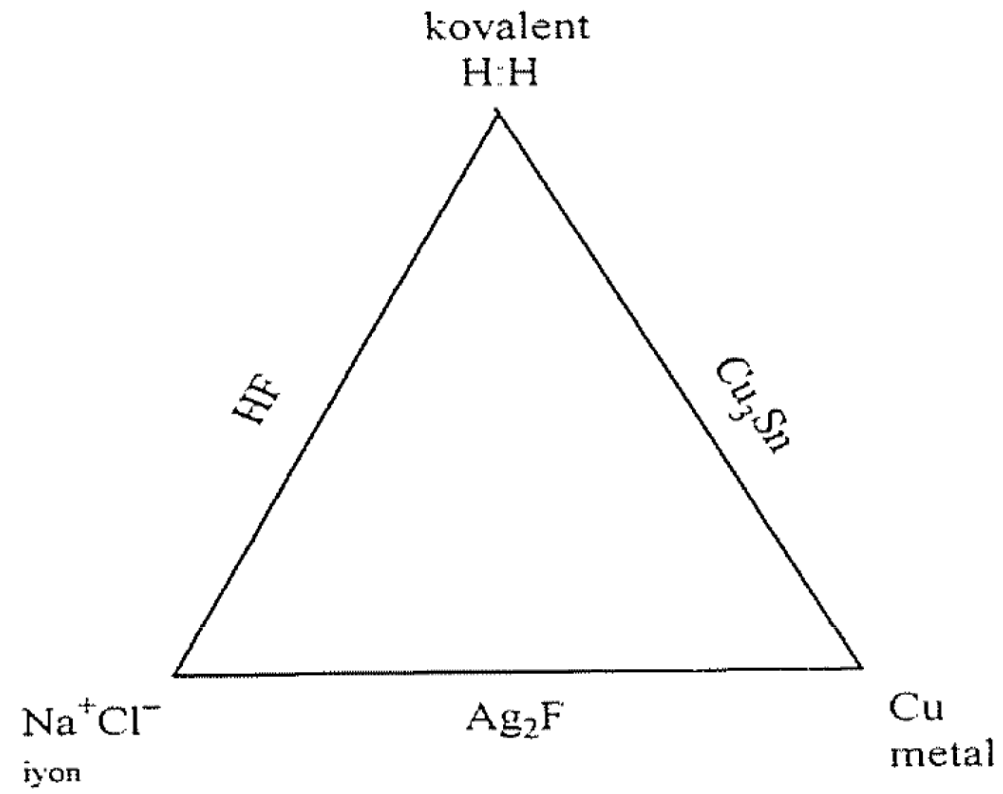
Atomların elektropozitif veya elektronegatif karakterli oluşlarına göre üç farklı cins bağ mümkündür:

1. İyonik Bağ: Elektropozitif element + Elektronegatif element

2. Kovalent Bağ: Elektronegatif element + Elektronegatif element

3. Metalik Bağ: elektropozitif element + elektropozitif element

İyonik bağ oluşumunda bir atomdan diğerine elektron aktarılır, **Kovalent bağda**, iki atom arasında elektron çifti ortaklaşılır. **Metalik bağda** ise, atomların değerlik elektronları kristalin tamamında serbestçe hareket eder. Bu üç bağ ideal sınır halleridir ve çok az bileşikte görülür. Bağların çoğu bu üç ana bağ cinsi arasında yer alır ve çeşitli oranlarda iki veya üç bağ cinsinin özelliğini taşır.

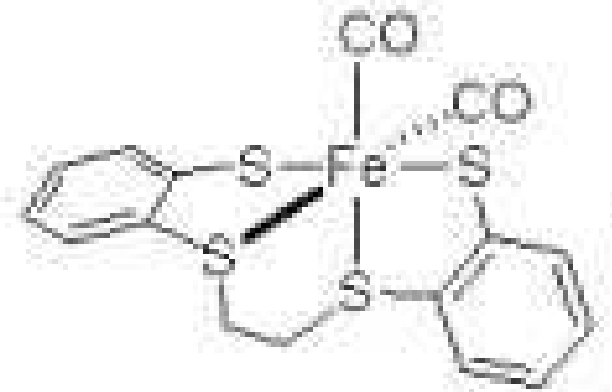
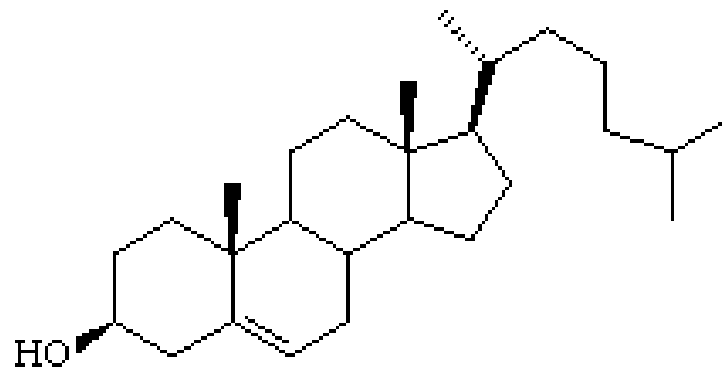
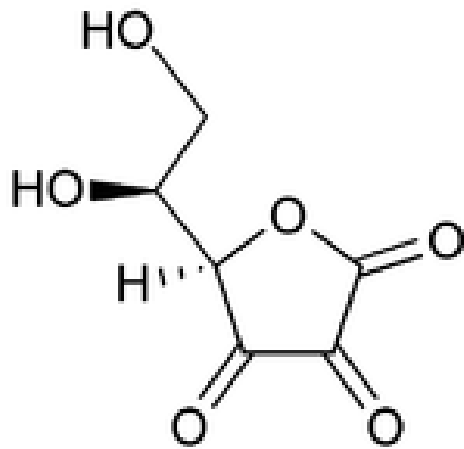


Stereokimyasal gösterişte normal çizgili bağlar düzlem içinde, noktalı çizgili bağ düzlemin arkasında, kalın çizgili bağ ise düzlemin önünde bulunmaktadır.

— *normal çizgili bağlar düzlem içinde*

..... *noktalı çizgili bağ düzlemin arkasında*

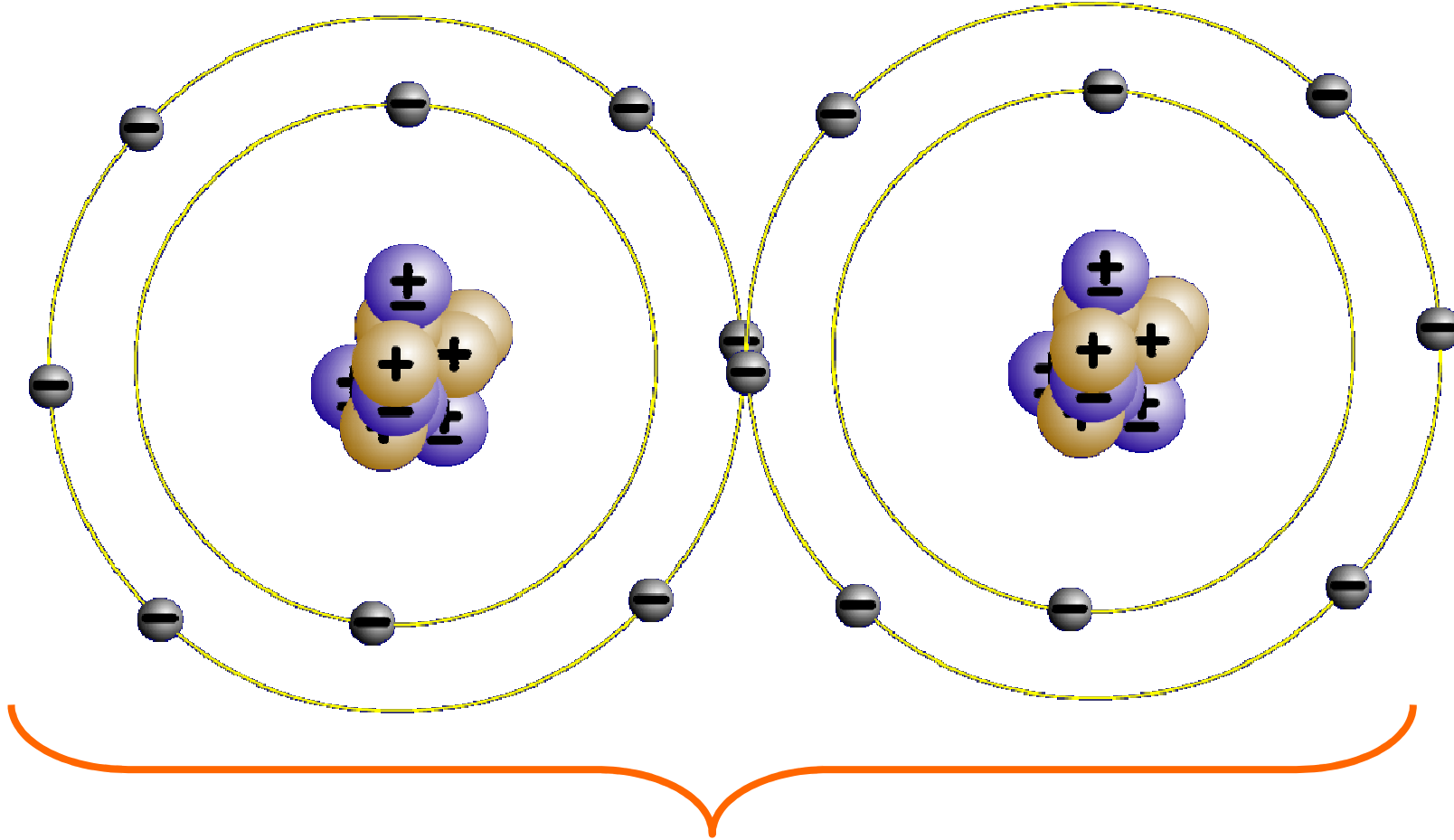
▴ *kalın çizgili bağ düzlemin önünde*



Kovalent Bağ:

Moleküllerde atomları bir arada tutan, atomlar arasındaki kovalent bağlardır. ***Kovalent bağ***, atomların değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanmasıyla oluşur. Ortaklaşmadan sonra bağ elektronları atomlardan hiçbirine tamamen ait değildir. Atomlar bağ elektronlarını ortaklaşa kullanarak, kararlı bir asal gazın elektron dizilişini kazanabilmek için gerekli elektron eksikliklerini giderirler. Elektronlar atom orbitallerinde bulunduklarına göre, bir kovalent bağda elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanılabilmesi için, elektronları bulunduran orbitallerin örtüşmesi gerekir. Bu ise atomların birbirine yaklaşması ile gerçekleşir.

Kovalent Bağ: Elektronlar ortaklaşa kullanılır.



Oksijen Molekölü(O_2)

Kovalent bağları açıklamak üzere önerilen iki kuram vardır. Bunlardan biri Değerlik Bağ (DB) teorisi, diğeri ise molekül orbital (MO) teorisidir.

DEĞERLİK BAĞ KURAMI

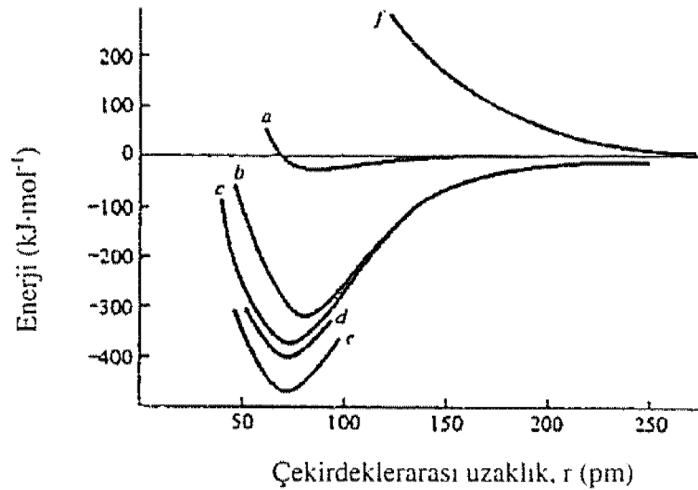
Değerlik bağ kuramına göre moleküllerin oluşmasında atomların değerlik elektronları etkilenmektedir. Kimyasal bağlar da bu elektronların kullanılmasıyla oluşmaktadır.

Hidrojen Molekülü:

1927 yılında hidrojen molekülündeki kovalent bağ hakkında ilk kuantum kimyasal açıklama yapılmıştır. Değerlik bağ yaklaşımı olarak adlandırılan bu çalışma daha sonraki yıllarda geliştirilmiştir.

A ve B ile gösterilen iki hidrojen atomunun olduğu varsayıldığında, bu atomların temel haldeki orbitalleri sırasıyla Ψ_A ve Ψ_B fonksiyonları ile tanımlanıyor olsun. Eğer atomlar yeterince izole edilmişse bu iki atomlu sistem şu bağıntı ile gösterilir.

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}$$



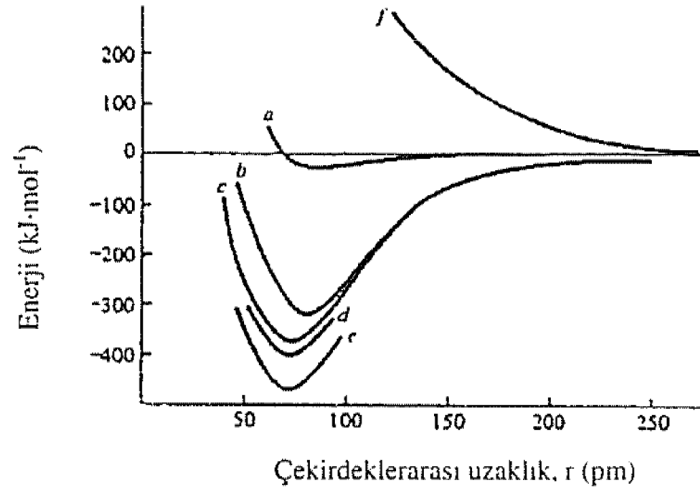
Şekil 3.2 H₂ molekülünün oluşmasında enerji ve çekirdeklerarası uzaklık ilişkisi. a düzeltilmemiş, b, c ve d ise geliştirilmiş dalga fonksiyonları ile elde edilen eğrileri, e denel eğriyi, f aynı spinli elektronların itmesi nedeniyle enerji yükselmesini göstermektedir.

Çizelge 3.1 Hidrojenin değişik DB dalga fonksiyonları için denge uzaklıkları ve enerjileri.

Dalga fonksiyonu türü	Enerji (kJ·mol ⁻¹)	Uzaklık (pm)
Düzeltilmemiş $\Psi = \Psi_A \Psi_B$	24	90
Heitler-London	303	86,9
Z* kullanılması	365	74,3
İyonik katkının katılması	388	74,9
Denel değerler	458	74,1

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$$

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)} + \lambda \Psi_{A(1)}\Psi_{A(2)} + \lambda \Psi_{B(1)}\Psi_{B(2)}$$



Şekil 3.2 H₂ molekülünün oluşmasında enerji ve çekirdeklerarası uzaklık ilişkisi. a düzeltilmemiş, b, c ve d ise geliştirilmiş dalga fonksiyonları ile elde edilen eğrileri, e denel eğriyi, f aynı spinli elektronların itmesi nedeniyle enerji yükselmesini göstermektedir.

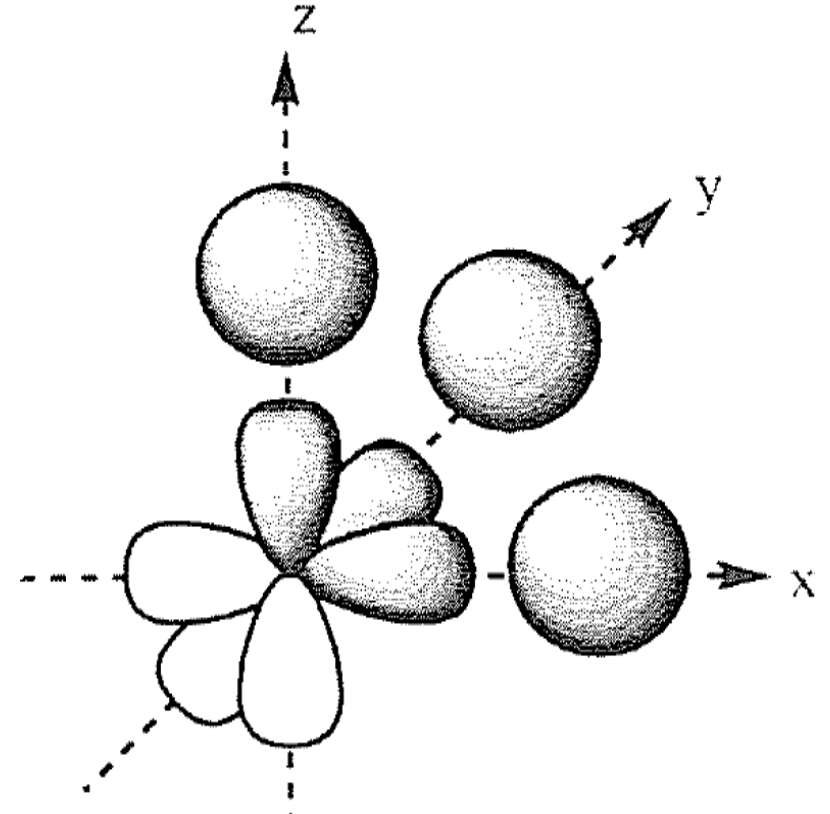
Çizelge 3.1 Hidrojenin değişik DB dalga fonksiyonları için denge uzaklıkları ve enerjileri.

Dalga fonksiyonu türü	Enerji (kJ·mol ⁻¹)	Uzaklık (pm)
Düzeltilmemiş $\Psi = \Psi_A \Psi_B$	24	90
Heitler-London	303	86,9
Z* kullanılması	365	74,3
İyonik katkının katılması	388	74,9
Denel değerler	458	74,1

Değerlik bağ kuramının geliştirilmesiyle şu sonuçlar elde edilmiştir

1. Kovalent bağlar atom orbitallerinin büyük ölçüde örtüşmesiyle oluşmuştur.
2. Kovalent bağ, bağ elektronlarının bulunduğu doğrultuda oluşur.

Örneğin azot atomunun birbirine dik p_x , p_y ve p_z orbitalleri hidrolen atomlarının 1s orbitalleri ile birleşerek aralarında 90° olan üç bağ oluşturmaktadır. Molekülde atomları çevreleyen elektronların birbirini itmesi nedeniyle bağ açısının büyüdüğü söylenebilir.



Hibritleşme:

Aynı tür atomlar arasında kimyasal bağların oluşması ortaklanmamış elektron kavramını geliştirmiştir. Kovalent bağ olarak adlandırılan bu bağlarda, ortaklanmış elektron çiftleri bağı oluşturan atomlar tarafından sağlanmalıdır. Sonuç olarak her atom çiftleşmemiş elektron sayısı kadar kovalent bağ yapabilir fakat bu yaklaşım yetersiz kalmıştır.

Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki bu uyumsuzluğu gidermek amacıyla hibritleşme kavramı önerilmiştir. Bu öneriye göre molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunu açıklayabilmek için, iki yada daha çok sayıda atom orbitalinin birbiri ile-

karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturduğu düşünülür. Böyle atom orbitallerinin karıştırılarak amaca uygun orbitaller oluşturulmasına **hibritleşme** ve oluşturulan melez orbitallere de **hibrit orbitalleri** denir. Hibrit orbitallerinin sayısı kendini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir.

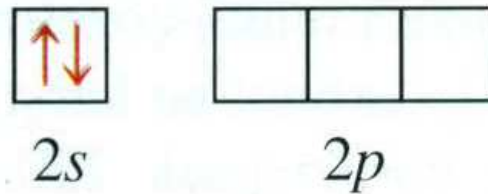
Hibritleşmenin olabilmesi için hibritleşmeye katılan atom orbitallerinin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu nedenle baş kuantum sayıları aynı olan orbitaller hibritleşir. Ama bazı hallerde baş kuantum sayısı bir farklı olan orbitaller de hibritleşmeye katılır. Bu $(n-1)d$ orbitallerinin enerjisinin ns orbitalinin enerjisine oldukça yakın olduğu bilinen bir gerçektir.

Matematiksel düşünüldüğünde hibrit orbitalleri, atom orbitallerinin doğrusal birleşimiyle (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals) elde edilir.

ATOM ORBİTALLERİNİN MELEZLEŞMESİ

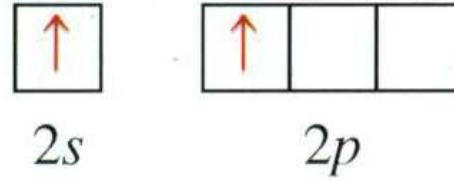
sp Melezleşmesi

Berilyum klorür (BeCl_2) molekülünün VSEPR ile doğrusal olduğu öngörülmektedir. Be için değerlik elektronları orbital diyagramı şöyledir.

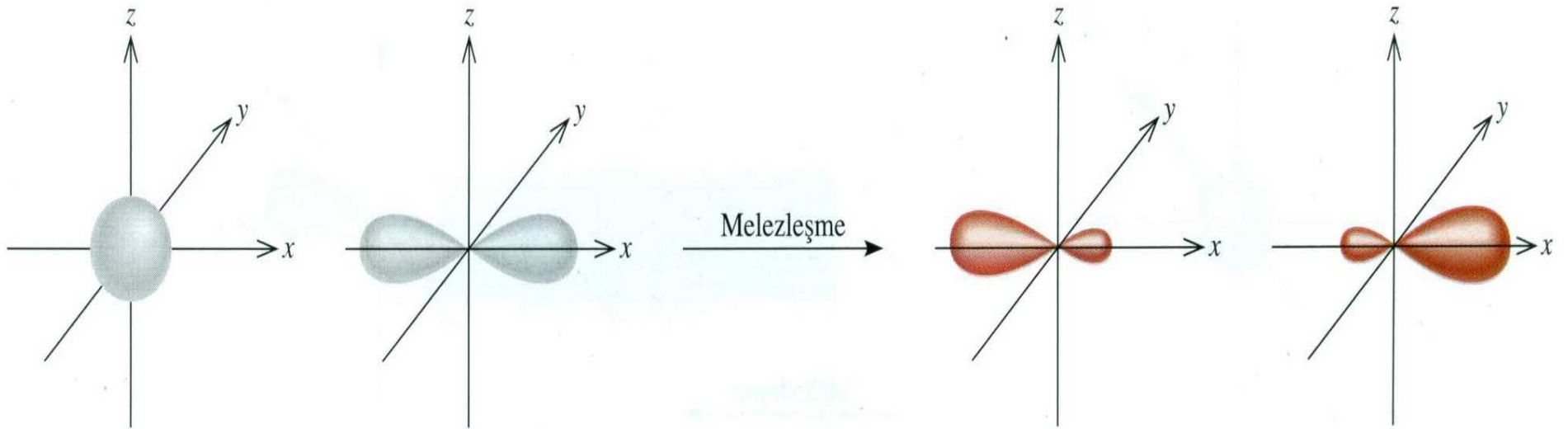


Temel halde Be, Cl ile kovalent bağ oluşturamaz, çünkü 2s orbitalindeki elektronlar eşleşmiştir.

Bu yüzden Be un bağlanmasını açıklamak için melezleşmeyi kullanmak gerekir. Bunun için önce, bir 2s elektronunu 2p orbitaline atlatırız.

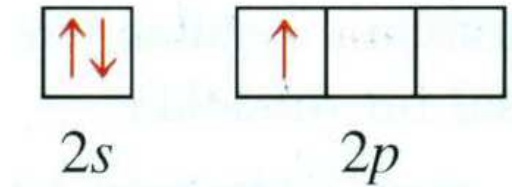


Bu durumda, 2s ve 2p de bağ oluşturacak iki Be orbitali vardır.

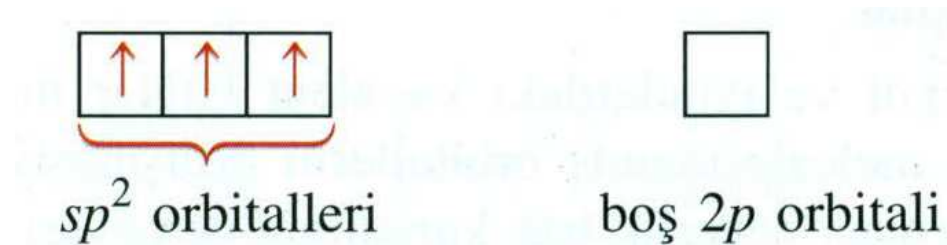


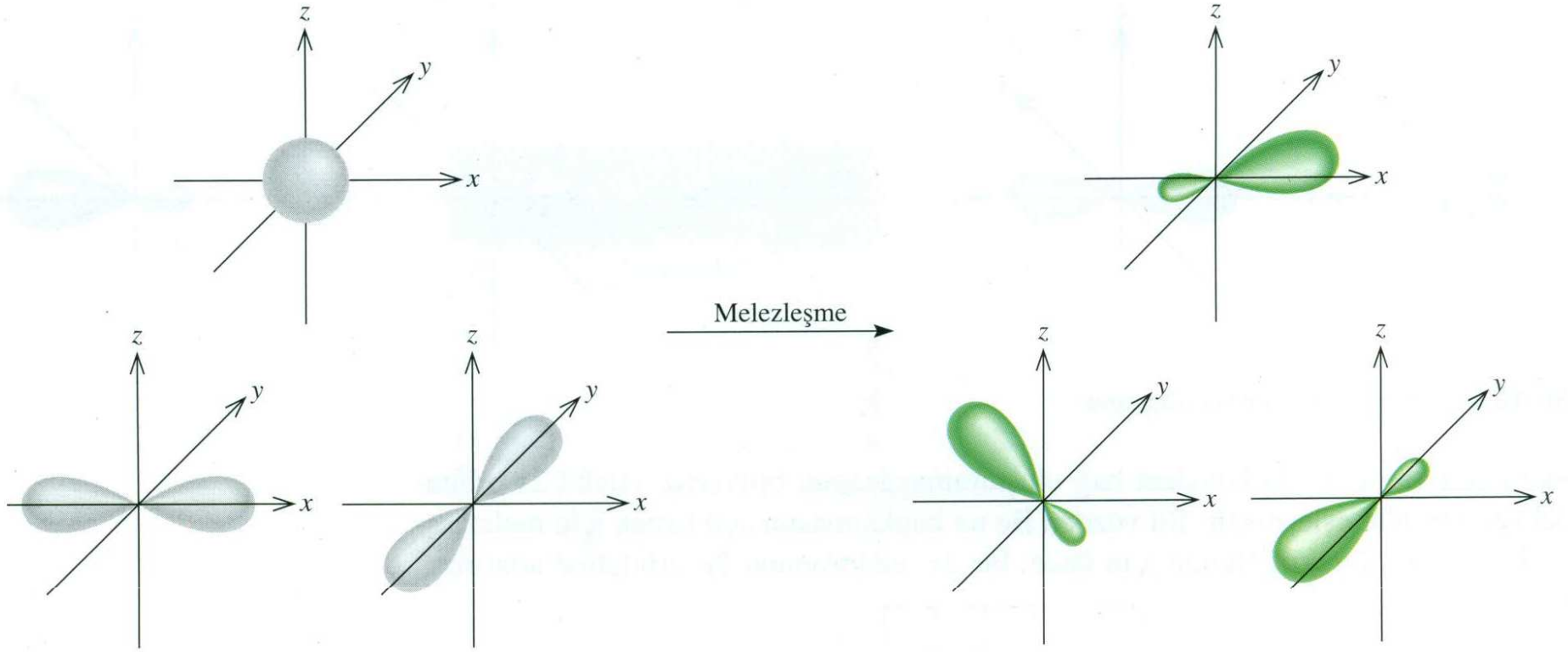
sp^2 Melezleşmesi

VSEPR' e göre molekül geometrilerinin düzlemsel olduğu bilinen BF_3 molekülünü inceleyelim. B için değerlik elektronları orbital diyagramı şöyledir;



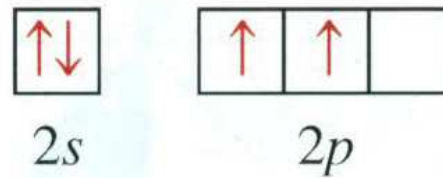
Bu durumda bir $2s$ orbitali ile iki $2p$ orbitalinin karışımından oluşan üç sp^2 melez orbitali meydana gelir.



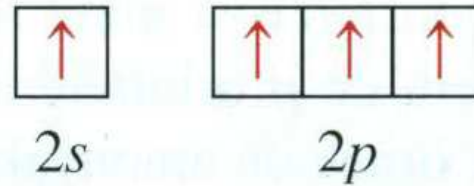


sp³ Melezleşmesi

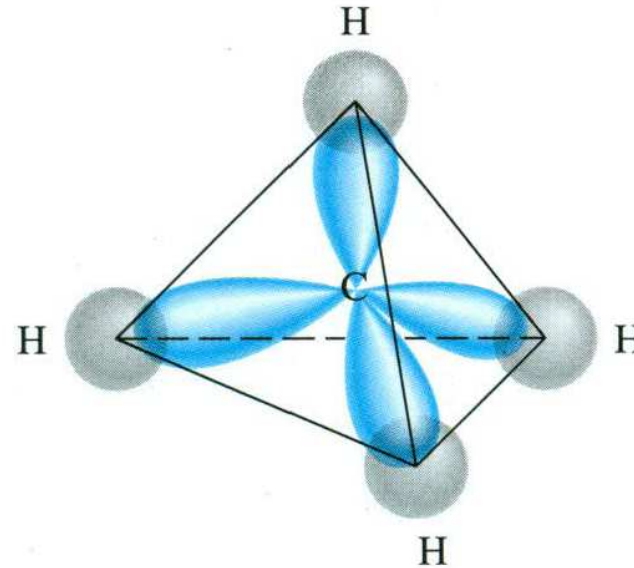
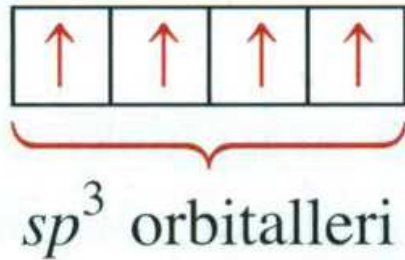
CH₄ molekülü ele alındığında, sadece değerlik elektronlarını dikkate alarak C orbital diyagramını şu şekilde gösterebiliriz.

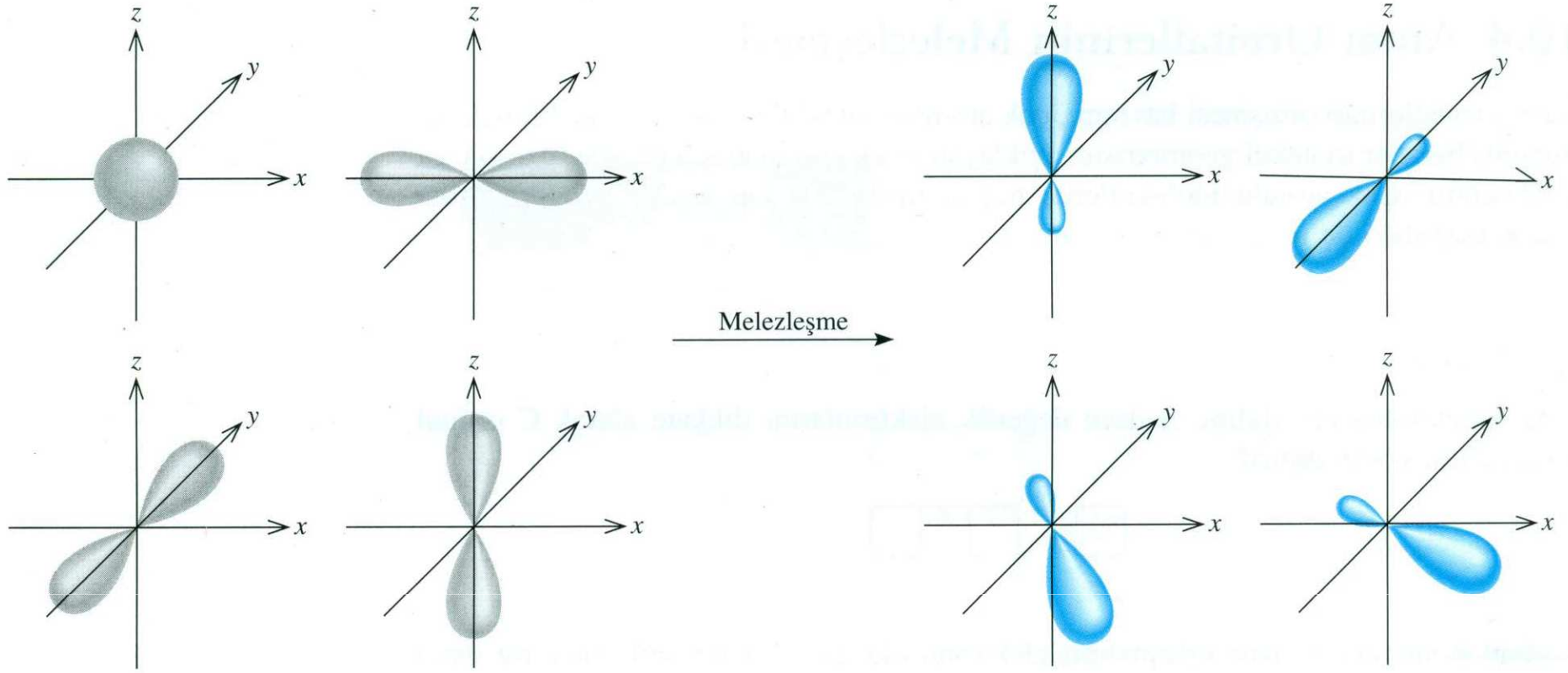


Karbon atomunun iki tane eşleşmemiş elektronu olduğu için, temel halde H ile sadece iki bağ yapabilir. Metanda dört CH bağı oluşabilmesi için 2s orbitalinden bir elektronun 2p orbitaline uyarılması gerekir.

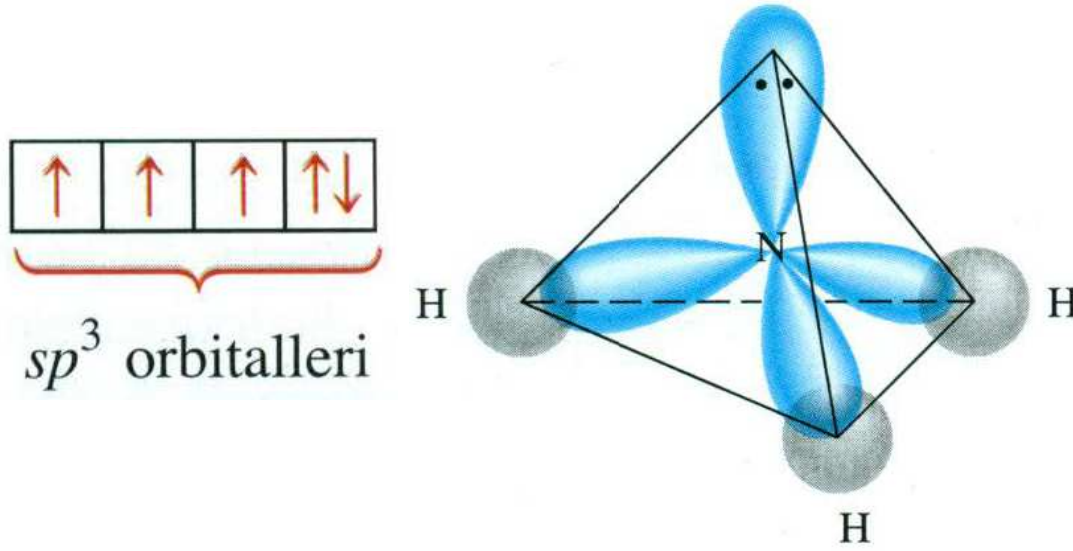


Bu durumda C da dört CH bağı oluşturulabilecek kadar eşleşmemiş elektron vardır.





sp^3 melezleşmesine başka bir örnekte NH_3 tür. Dört elektron çifti NH_3 ün dörtyüzlü düzenlendiğini gösterir. NH_3 teki bağlanma CH_4 daki C gibi N un sp^3 şeklinde melezleştiği varsayılarak açıklanır. N un temel hal elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^3$ tür. sp^3 melezleşen N atomu için orbital diyagramı şöyledir.



Dört melez orbitalden üçü NH kovalent bağlarını oluşturur. Dördüncü melez orbital ise azot üzerinde ortaklanmamış çift olarak yer alır.

Melezleşme konusunda dikkat edilmesi gereken noktalar;

- 1- Melezleşme kavramı izole atomlara uygulanmaz. Sadece kovalent bağı açıklamak için kullanılan kuramsal bir kavramdır.
- 2- Melezleşme, en az iki farklı atom orbitalinin karışmasıdır.
- 3- Oluşan melez orbitalleri sayısı, melezleşmeye katılan saf atom orbitallerinin sayısına eşittir.

4- Melezleşme enerji gerektirir, ancak, sistem bağ oluşumu sırasında bu enerjinin daha fazlasını karşılar.

5- Çok atomlu molekül ve iyonlardaki kovalent bağlar melez orbitallerin ya da melez orbitallerle melezleşmemiş orbitallerin örtüşmesiyle oluşur.

Atom Orbitallerinin Melezleşmesinde İzlenecek Yol

Bir molekülde merkez atom için uygun olan melezleşmeyi ortaya koymak için molekül geometrisi hakkında bilgimizin olması gerekir. Bunun için şu yollar izlenir;

1- Molekülün Lewis yapısı çizilir.

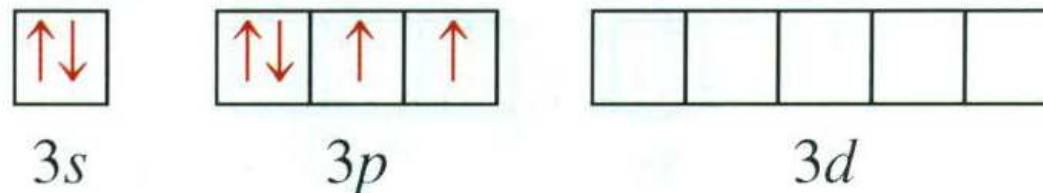
2- VSEPR modeli kullanılarak elektron çiftlerinin toplam düzenlenmesi gösterilir.

3- Elektron çiftleri düzenlenmesi ile melez orbitalleri karşılaştırılır ve merkez atomun melezleşmesi belirlenir.

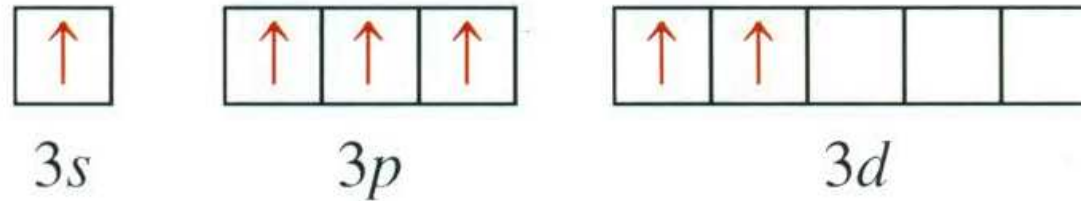
s, p ve d Orbitallerinin Melezleşmesi

Üçgen bipiramit ve sekizyüzlü geometriye sahip moleküllerin oluşumunu anlamak için melezleşme kavramının içine d orbitallerini de katmak gerekir.

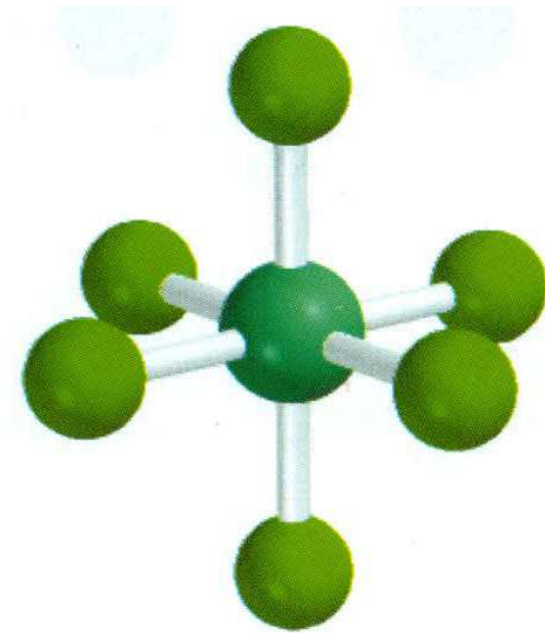
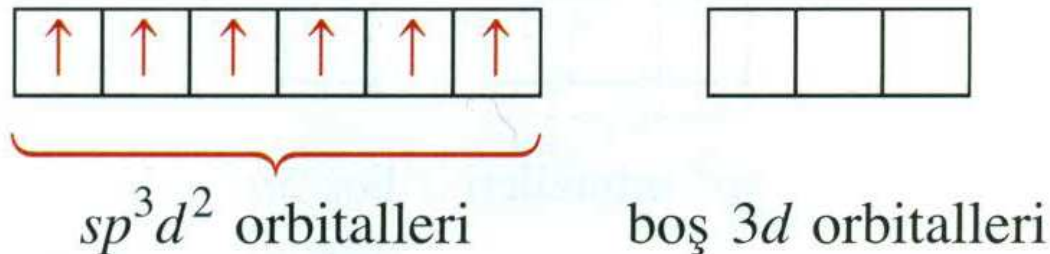
Örnek olarak SF_6 molekülünü göz önüne alalım. Molekülün altı elektron çiftinin düzenlenmesiyle sekizyüzlü geometride olduğu gösterildi. S ün temel hal elektron dağılımı $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ dür:



3d nin düzeyi enerji bakımından 3s ve 3p düzeylerine çok yakın olduğundan, 3s ve 3p elektronları 3d orbitallerinin ikisine uyarılabilir.

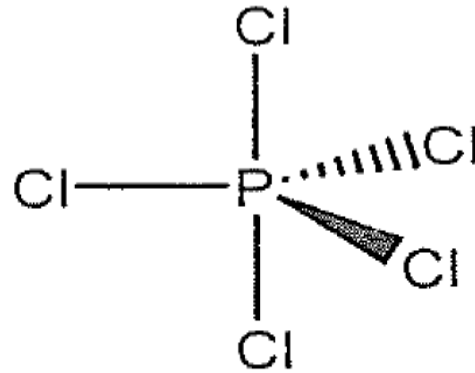


Bu durumda bir 3s, üç 3p ve iki 3d orbitallerinin karışmasıyla altı tane sp^3d^2 melez orbitali oluşur.



SF_6

PCl_5 molekülü üçgen çiftpiramit yapıya sahiptir. Üçgen çiftpiramit geometride eksen doğrultusundaki bağların ekvator düzlemindeki bağlardan farklı olduğu daha öncede belirtilmişti. Bu yapı fosforun temel durumdaki $[\text{Ne}]3s^23p^3$ elektron dizilişi ile açıklanamaz. 3s orbitalindeki elektronlardan biri 3d orbitaline uyarlandığında, elde edilen beş yarı dolu orbital klor atomlarının tek elektronlu sp^3 hibrit orbitalleriyle örtüşerek beş P-Cl bağı yapar.

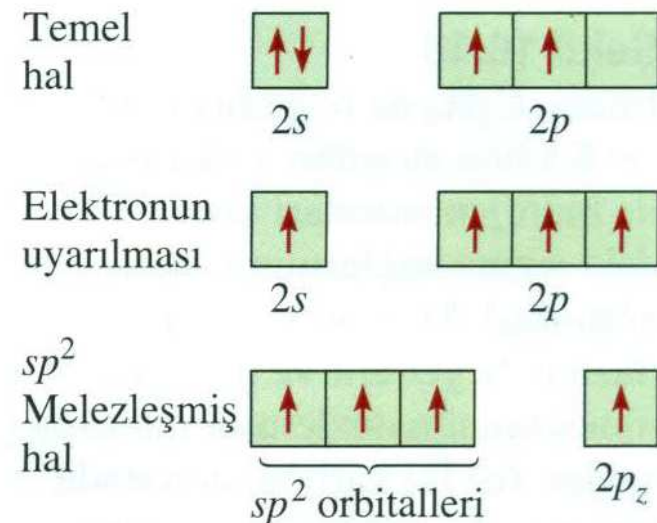


Ancak üçgen çiftpiramit geometrisine sahip fosfor pentaklorürdeki iki P-Cl bağının diğer üçünden farklı oluşunu açıklayabilmek için dsp^3 hibritleşmesinin iki kısımdan oluştuğu düşünülür. Eksen doğrultusunda $d_{z^2}p_z$, ekvator düzleminde ise sp_xp_y hibritleşmesi olur. s orbitalinin enerjisi p ve d orbitallerine oranla daha düşük ve yapacağı örtüşmede daha fazla olduğundan merkez atomunun ekvator düzleminde sp^2 hibrit orbitalleri klorun hibrit orbitalleri ile daha fazla örtüşür. Örtüşmedeki bu farklılık, ekvator düzlemindeki P-Cl bağlarının eksen doğrultusundaki P-Cl bağlarından daha kuvvetli ve dolayısıyla daha kısa olmasını açıklar.

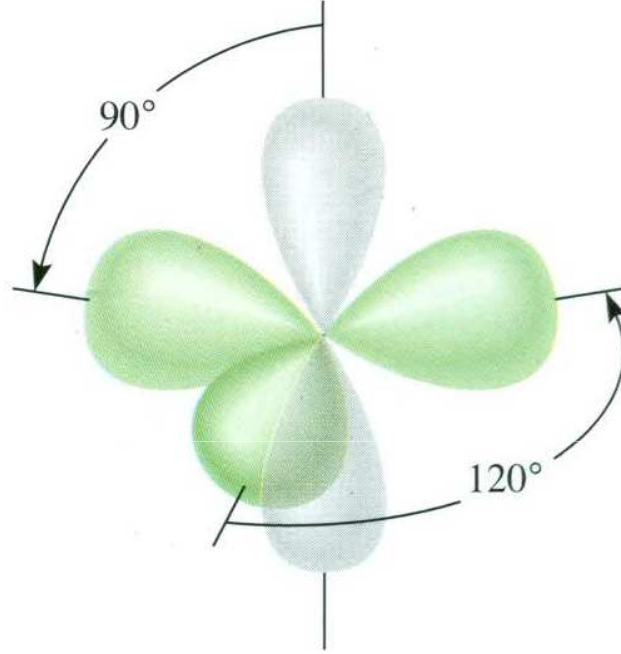
İKİLİ VE ÜÇLÜ BAĞ İÇEREN MOLEKÜLLERDE MELEZLEŞME

Melezleşme kavramı ikili ve üçlü bağ içeren moleküller içinde geçerlidir. Örnek olarak etilen molekülünü ele alalım. C_2H_4 bir tane karbon karbon ikili bağı içermekte ve düzlemsel geometriye sahiptir. Her karbon atomunu sp^2 olarak melezleştirdiğini öngörürsek, hem geometrisi hem de bağ oluşumu anlaşılabilir.

$2s$ orbitali ile sadece $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri melezleşmekte, $2p_z$ orbitali ise değişmeden kalmaktadır.



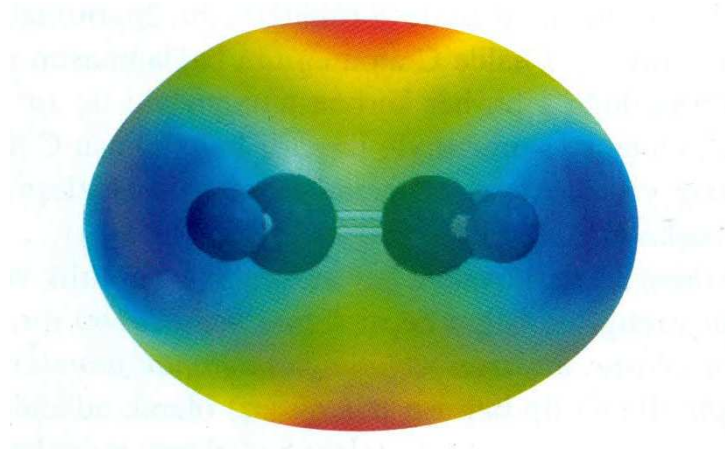
$2p_z$ orbitali, melez orbitallerin oluşturduğu düzleme diktir.

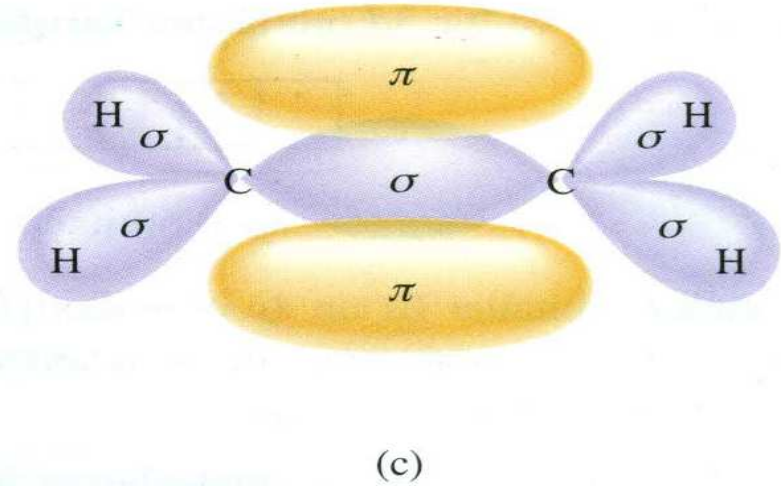
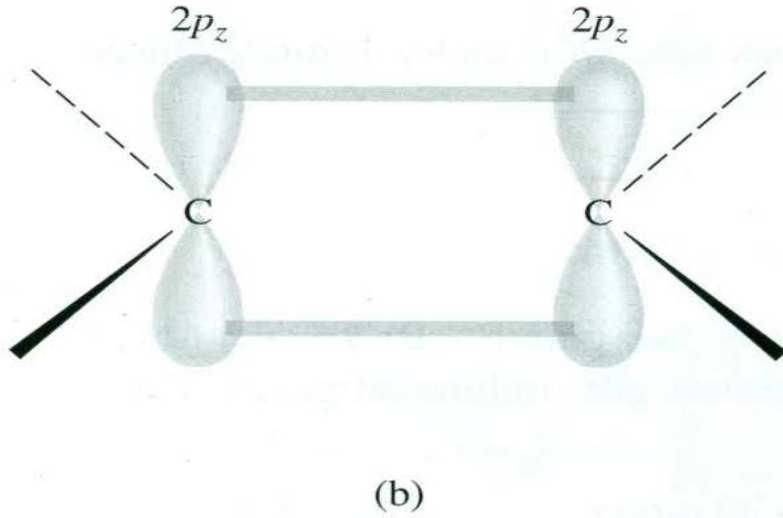
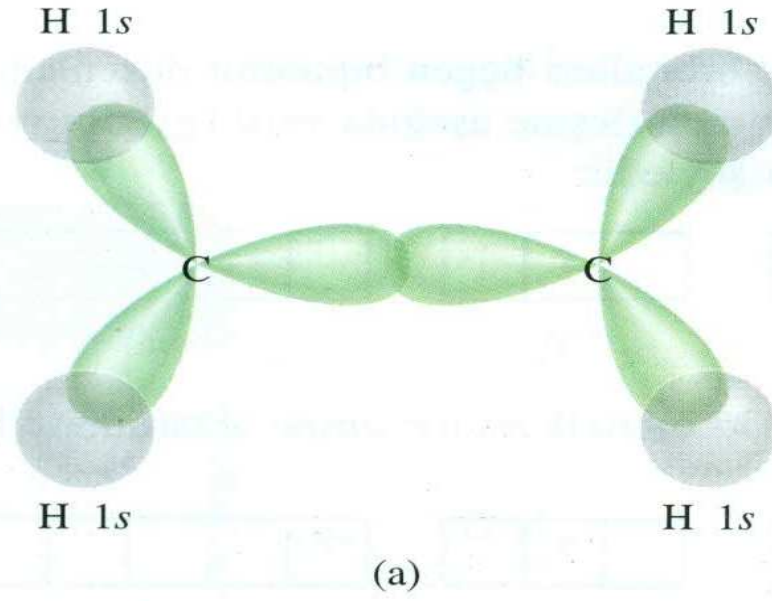


Her karbon atomundaki üç sp^2 melez orbitalinden ikisi iki hidrojen atomunun 1s orbitali ile iki tane bağ, komşu C atomunun sp^2 melez orbitali ile de bir bağ yapar. Ayrıca, C atomlarının iki melezleşmemiş $2p_z$ orbitalleri yandan örtüşerek başka bir bağ oluşturur (π).

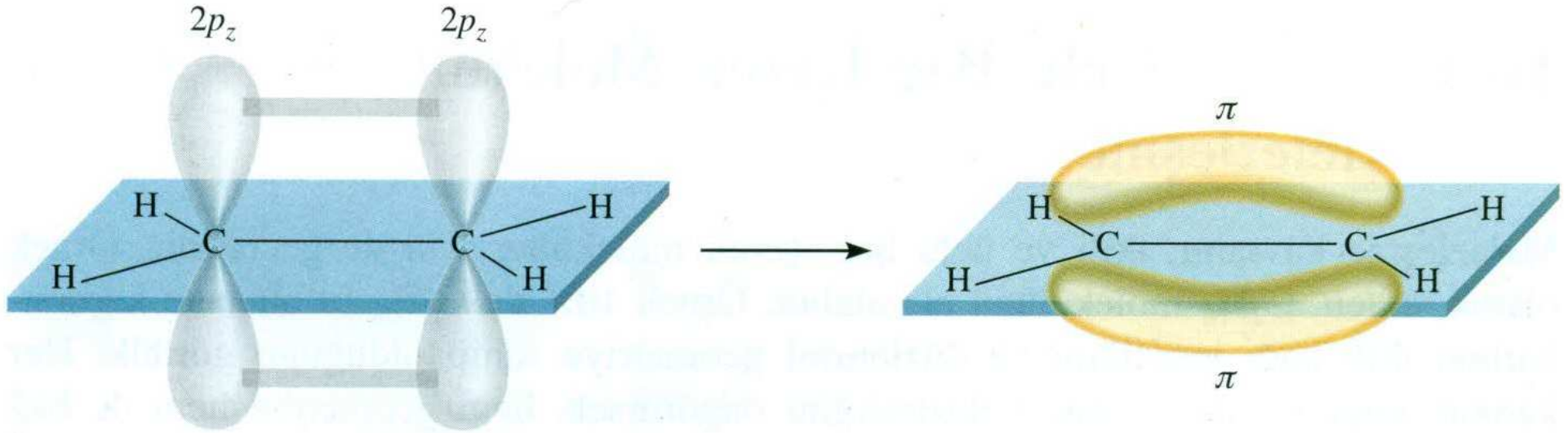
Her C atomunun yaptığı üç bağın hepsi sigma bağlarıdır (σ), bunlar orbitallerin uç uca örtüşmesiyle oluşur, elektron yoğunluğu bağlanan atomların çekirdekleri arasında yoğunlaşmıştır. İkinci tip bağ ise pi bağı (π) olarak adlandırılır ve orbitallerin yandan (paralel) örtüşmesiyle oluşan kovalent bağ olarak tanımlanır. Burada elektron yoğunluğu bağlanan atomların çekirdek düzleminin üstünde ve altında yoğunlaşmıştır.

İki karbon atomu bir pi bağı oluşturur. Bu pi bağı oluşumu etilene düzlemsel bir geometri verir.





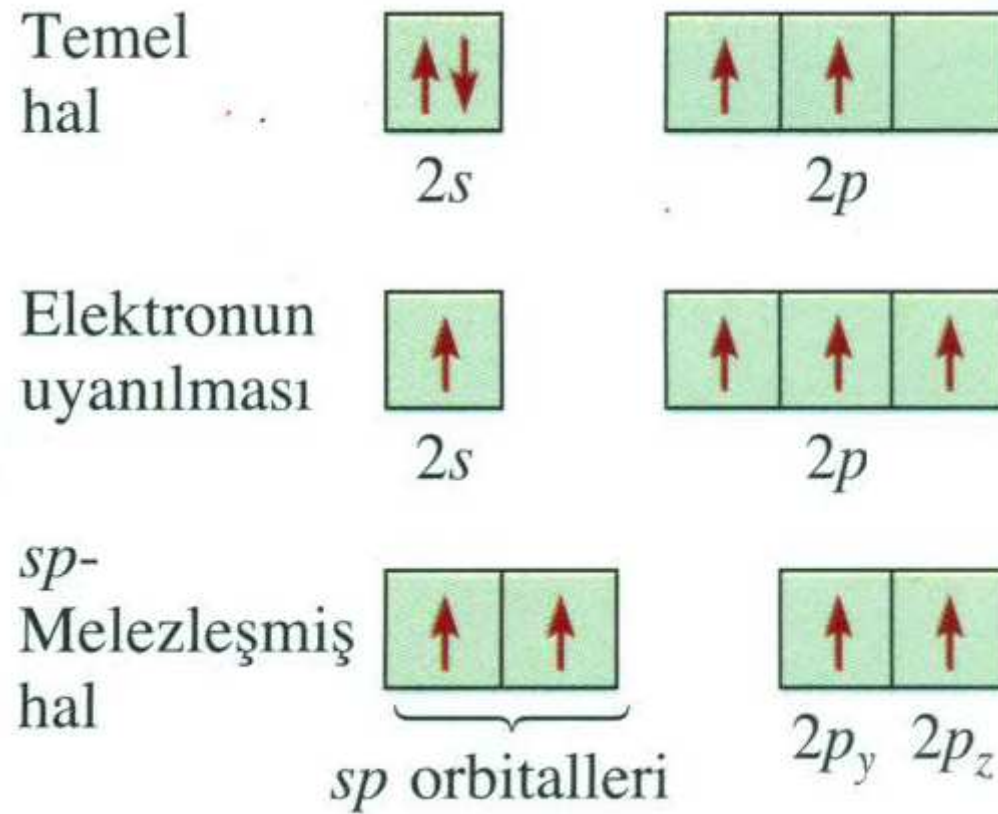
Şekil sigma ve pi bağlarının yönlenişini göstermektedir.



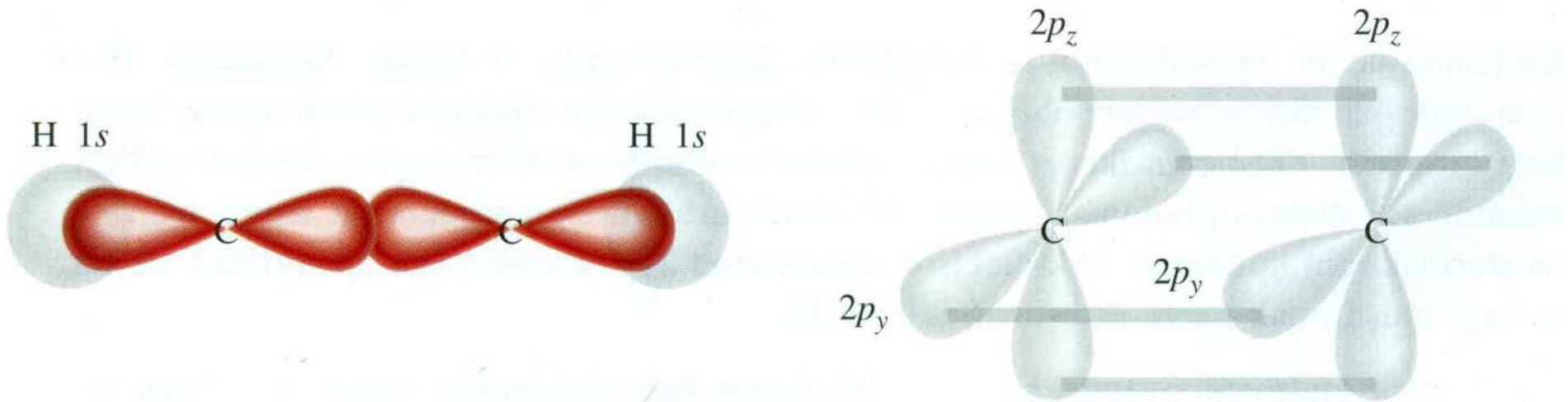
Şekil düzlemsel C_2H_4 molekülüne bir başka bakışı ve pi bağı oluşumunu gösterir

Normal olarak karbon karbon çift bağına $C=C$ olarak göstermemize karşın bu iki bağı farklı türden olduğunu unutmamak gerekir. Biri sigma bağı, diğeri pi bağıdır.

Asetilen molekülü (C_2H_2) karbon karbon üçlü bağı içerir. Molekül doğrusal olduğu için geometrisini ve bağ oluşumunu, her C atomunun 2s ve $2p_x$ orbitallerinin sp melezleşmesiyle açıklayabiliriz.



Şekilde görüldüğü gibi, her C atomunun iki sp melez orbitalinden birisi H nin 1s orbitali ile sigma bağı diğeri ise ikinci C atomu ile başka bir sigma bağı oluşturur. Buna ilaveten iki pi bağı melezleşmemiş $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin yandan (paralel) örtüşmesiyle oluşur. Böylece, karbon karbon üçlü bağı bir sigma ve iki pi bağından meydana gelir.



Çoklu bağ içeren moleküllerdeki melezleşmeyi öngörmemize şu kural yardım eder:

Merkez atom bir ikili bağ yapmışsa sp^2 melezleşmiştir; eğer iki tane ikili bağ yada üçlü bağ varsa sp melezleşmesi yapmıştır.

Hibritleşme ve Bağ Açıları

Hibrit orbitalleri arasındaki açı hibriti oluşturan farklı atom orbitallerinin hibritleşmeye katkısına bağlı olarak değişir. s ve p atom orbitallerinin oluşturduğu hibritlerde p orbitalinin katkısı büyüdükçe, hibrit orbitalleri arasındaki açı 180° den 90° ye doğru küçülür. Çünkü p atom orbitalleri arasındaki açı 90° dir.

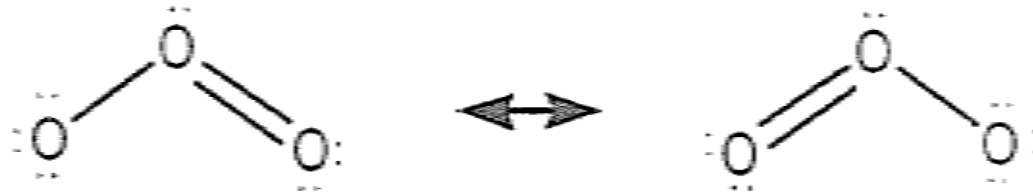
Bu tür hibritleşmelerde s orbitalinin katkısı büyüdükçe, açının büyüyeceği, p orbitalinin katkısıyla küçüleceği söylenebilir. Bir atom orbitalinin hibritleşmeye katkısı, onun hibrit orbitaldeki toplam orbitallere oranı olarak verilir. Örneğin sp^2 hibritleşmesinde s nin katkısı $1/3$ tür ve hibritin s karakterinin $1/3$ olduğu söylenir. Aynı atomlar arasındaki bağ açıları için şu bağıntı önerilebilir;

$$\cos\theta = \frac{s}{s-1} = \frac{p-1}{p}$$

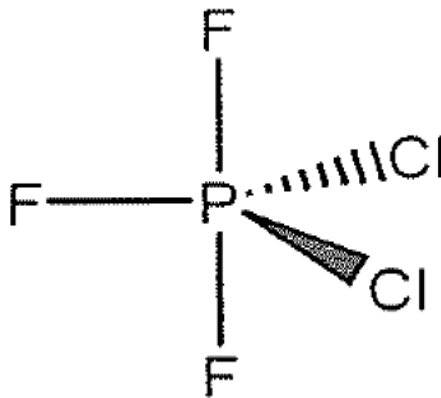
Burada θ bağ açısı, s ve p sırasıyla hibrit orbitalin s ve p karakteridir.

Hibritleşme ve Elektronegatiflik

Farklı hibritleşmeye uğrayan bir atomun elektronegatifliği farklı değerler alır. s ve p orbitallerinin hibritleşmesi düşünüldüğünde, başkuantum sayıları aynı olan s ve p orbitallerinden s'nin enerjisi düşüktür. Bu orbitallerin oluşturduğu hibritin s karakteri arttıkça hibrit orbitalinin enerjisi düşer. Hibrit orbitalinin enerjisinin düşük olması, o orbitale kolaylıkla elektron konulabileceğini gösterir. Yani orbitalin elektronegatifliği yüksektir. Sonuç olarak hibrit orbitalinin s karakteri arttıkça, elektronegatifliği yükselir.



Üçgen çiftpiramit yapıda eksen doğrultusundaki ve ekvator düzlemindeki p-Cl bağlarının farklı olmasını merkez atomunun farklı hibrit orbitalleri kullanmasıyla açıklamıştık. Şimdi yine üçgen çiftpiramit yapıdaki PF_3Cl_2 molekülünü ele alalım. Deneysel gözlemler, üçgen çiftpiramit yapıda elektronegatifliği yüksek olan atomların eksen doğrultusundaki konumları, düşük olanların ise ekvator düzlemindeki konumları tercih ettiğini göstermektedir.



Molekölün deneysel olarak gözlenen kararlı yapısında, eksen doğrultusundaki konumlarda elektronegatifliği yüksek olan flor atomlarının bulunduğu görölmektedir. Bu gözlem, merkez atomun hibrit orbitallerinin farklı elektronegatifliği ile açıklanır. Eksen doğrultusunda pd hibrit orbitalinin s karakteri olmadığından elektronegatifliği düşüktür. Ekvator düzlemindeki sp^2 hibrit orbitalinin s karakteri %33 olduğundan elektronegatifliği yüksektir. O halde fosforun, ekvator konumunda elektronegatifliği yüksek üç orbitali bulunkatadır. Elektronegatifliği düşük orbitallere, elektronegatifliği yüksek atomlar, elektronegatifliği yüksek orbitallere de elektronegatifliği düşük atomlar bağlanır. Bu ***Bent kuralı*** olarak bilinir.

Daha önce açıklandığı gibi elektron çiftlerinden bazıları ortaklanmamış olsa bile, beş elektron çifti merkez atomu çevresinde üçgen çiftpramitin köşelerine dağılır. Ortaklanmamış elektron çiftlerinin ekvator düzleminde bulunması, bu düzlemdeki sp^2 hibrit orbitallerinin eksen doğrultusundaki dp hibrit orbitallerine oranla daha elektronegatif olmasıyla açıklanır. Bilindiği gibi, s orbitali p ve d orbitallerinden daha düşük enerjili olması nedeniyle daha elektronegatiftir. Ortaklanmamış elektron çiftleri elektronegatifliği fazla olan hibrit orbitalini tercih eder. Bu $TeCl_4$, ICl_3 , ICl_2^- örneklerinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin üçgen çiftpiramitin ekvator düzleminde bulunmasını açıklar.

MOLEKÜL ORBİTAL KURAMI

Kovalent bağı oluşturan elektron çiftinin iki atom tarafından ortaklaşa kullanıldığı daha önce belirtilmişti. Atomlar tarafından ortaklaşa kullanılan bu elektron çiftinin bulunduğu orbitalin her iki atomda ait olması beklenir. Değerlik elektronlarının moleküldeki atomların tümüne ait orbitallerde bulunması ***Molekül Orbital Kuramı***'nın temelini oluşturur.

Bu kurama göre, moleküllerde atom orbitalleri özelliklerini yitirir ve yerlerini molekül orbitallerine bırakır. Atom orbitallerine benzer şekilde molekül orbitalleride dalga fonksiyonları ile tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Molekül orbitallerinin sayısı, kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir ve elektronların dizilişinde Pauli ilkesi ve Hund kuralı burada da uygulanır.

Açısal momentum kuantum sayısına bağlı olarak atom orbitalleri için kullanılan s, p, d, f, ... gösterimlerine benzer şekilde, molekül orbitalleri de σ , π , δ , ... ile gösterilir.

Molekül orbitalini tanımlayan dalga fonksiyonu atom orbitallerinin doğrusal birleşimi yöntemi (LCAO) ile elde edilir.

Atom Orbitallerinin Doğrusal Birleşimi (LCAO) Yöntemi

Moleküldeki elektronların hareketini tanımlamak için Schrödinger denkleminin yazılabileceği ve bu denklemin çözümünden de MO dalga fonksiyonlarının bulunabileceği düşünülebilir. Ancak, bir moleküldeki elektronun davranışını incelemek için yazılacak Schrödinger denkleminde potansiyel enerji ifadesinin çıkartılışı oldukça zordur.

Çok elektronlu atomlarda olduğu gibi, büyük moleküllerde de enerji ifadesi yazılsa bile Schrödinger denkleminin kesin çözümü mümkün değildir.

Kimyacılar için çok uygun MO dalga fonksiyonlarını veren yaklaşımlardan biri Atom Orbitallerinin Doğrusal Birleşimi (LCAO) yöntemidir. Bu yöntemde, bir moleküldeki elektronların belirli atomlar üzerindeymiş gibi davrandıkları varsayılır. Elektron bir atoma yakın konumlarda o atoma ait bir orbitaldeymiş gibi düşünülebilir. Belli bir süre sonra başka bir atoma yakın olduğunda o atomun orbitalindeymiş gibi düşünülebilir. Böylece her elektron için MO dalga fonksiyonu, moleküldeki atomlar için bilinen AO dalga fonksiyonlarının doğrusal birleşimi olarak yazılır.

Atomik Orbitalin doğrusal Birleşimi İçin Kurallar:

Atomik orbitallerin girişimi ile molekül orbitallerinin oluşumu konusunda aşağıdaki kurallar geçerlidir.

- 1- Girişim yapacak atomik orbitallerin enerjileri birbirine eşit veya yakın olmalıdır.
- 2- Orbitaller arasında girişim mümkün olduğu kadar büyük olmalıdır. Yani, atomlar etkin girişim için birbirlerine yeteri kadar yakın bulunmalıdır. Bu uzaklıkta iki atomun radyal dağılım fonksiyonları benzer olmalıdır.
- 3- Girişim sonucu, bağ ve karşıt bağ MO elde etmek için, iki atomik orbitalin simetrisi uygun olmalıdır. Yani ,çekirdekleri birleştiren doğrultuda atomik orbitaller döndürüldüğünde simetri değişmemeli veya ikisinin simetrisi özdeş olarak değişmelidir.

4- Atomik orbitallerin belirli enerjiye sahip olmaları ve her birinin üç kuantum sayısı ile tanımlanmalarında olduğu gibi, her bir MO'de belirli bir enerjiye sahiptir ve üç kuantum sayısı ile tanımlanır.

a) AO'lerde olduğu gibi, baş kuantum sayısı n ve yan kuantum sayısı l , molekül orbitalleri içinde aynı anlamdadır.

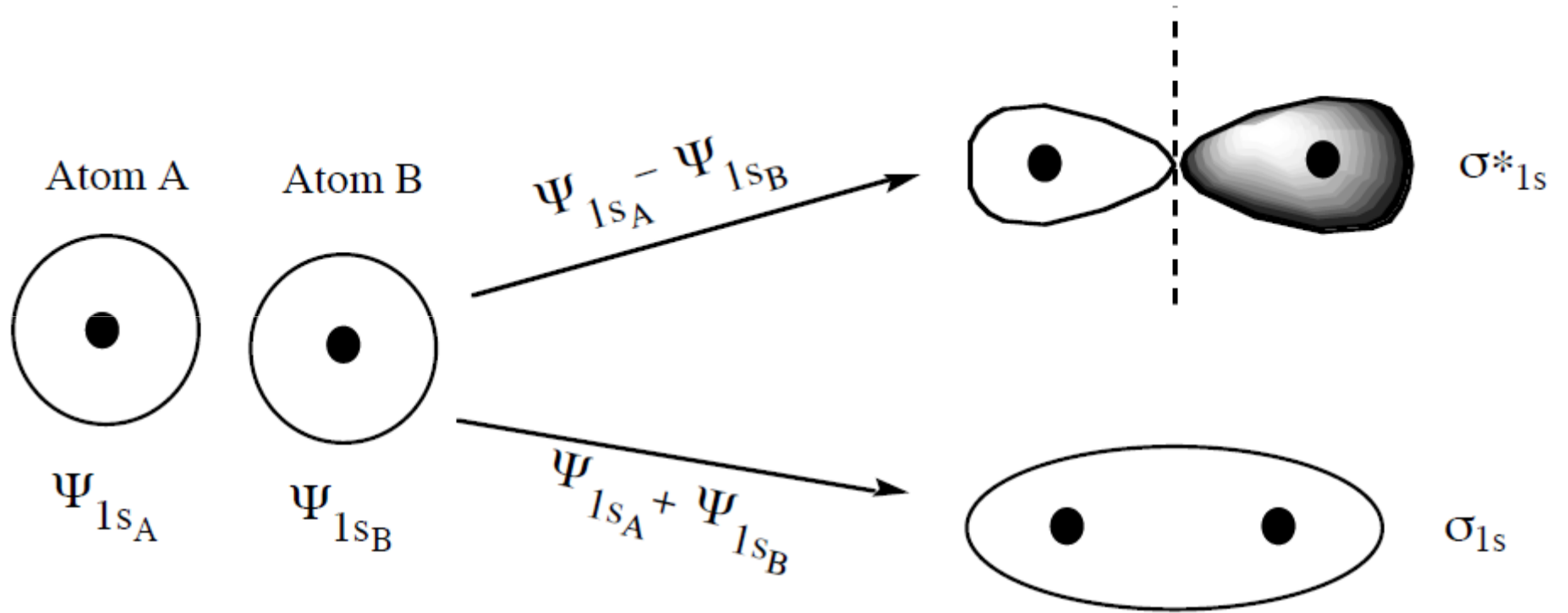
b) AO'in magnetik kuantum sayısı m yerine, MO'leri için λ kuantum sayısı kullanılır. İki atomlu bir molekülde, çekirdekleri birleştiren doğru referans olarak alınır. Bu doğruya göre λ , $h/2\pi$ cinsinden açısal momentumun kuantlaşmasını gösterir. λ , atomlarda m 'nin aldığı değerlerin aynısını alır.

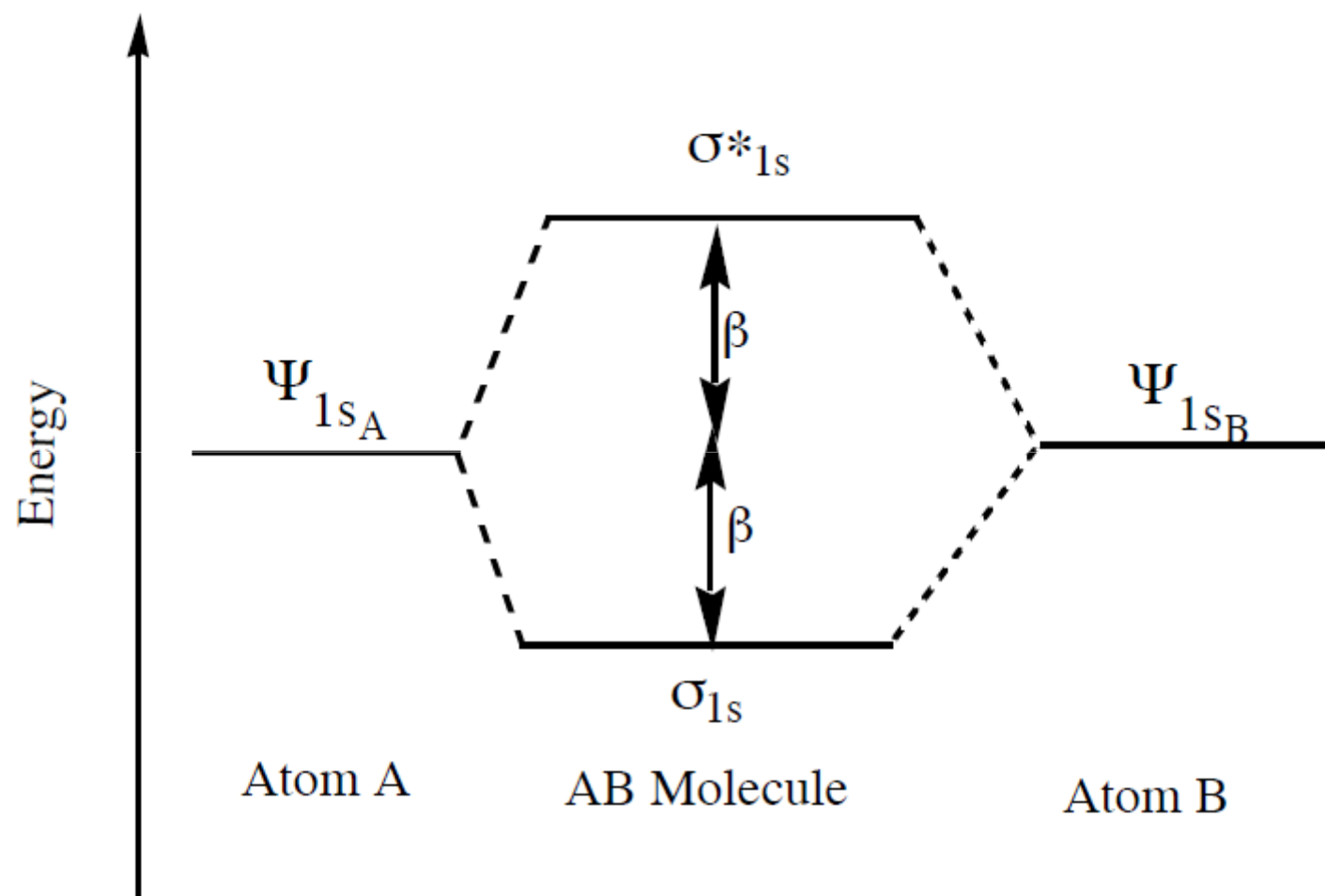
$$\lambda = \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots$$

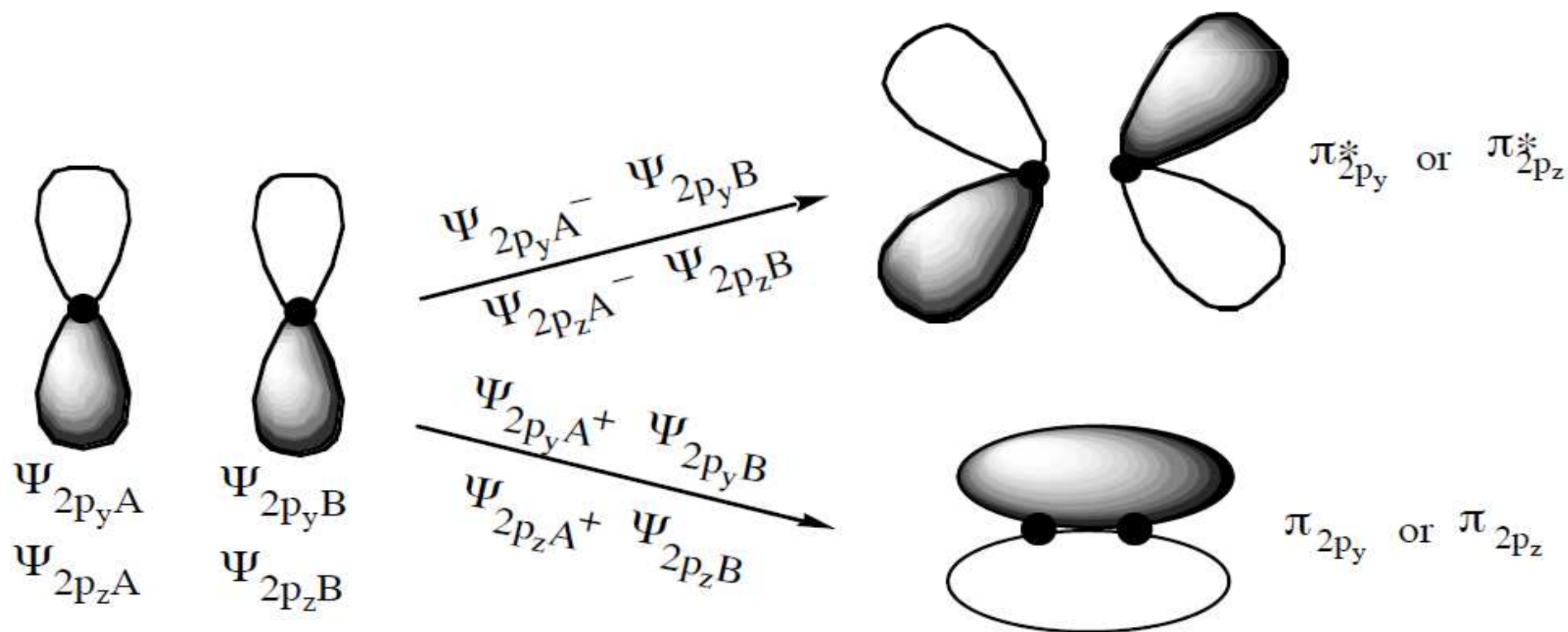
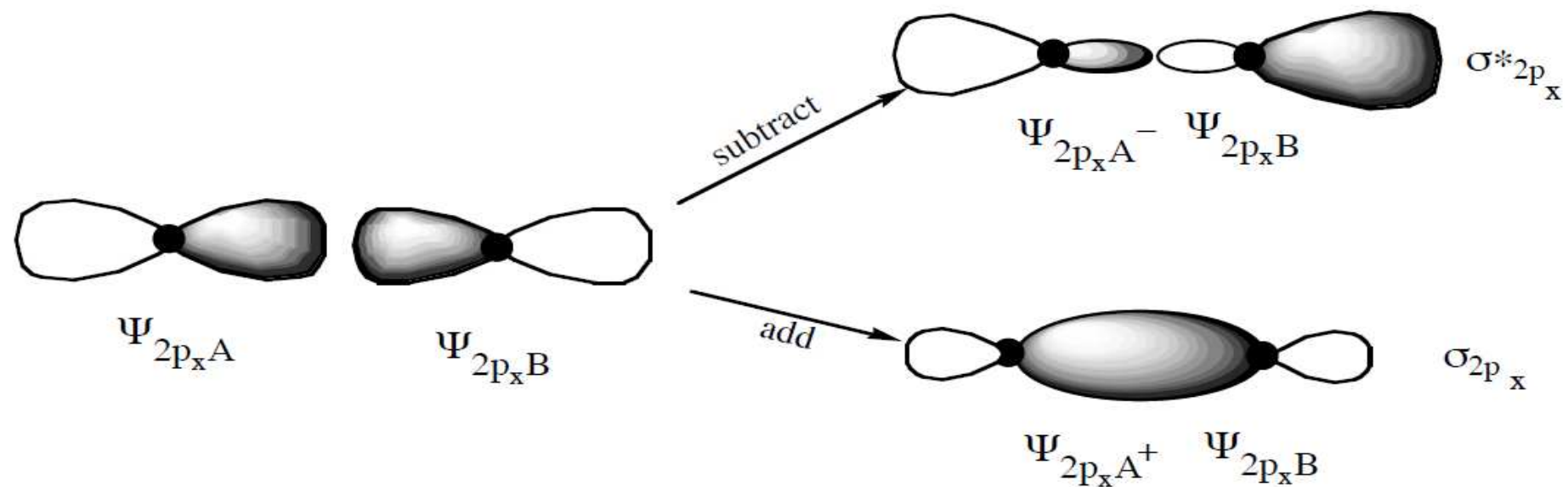
$\lambda=0$ ise, molekül orbitalleri eksen etrafında simetriktir ve σ orbitali adını alır. $\Lambda=\pm 1$ ise π orbitalleri, $\lambda=\pm 2$ ise δ orbitalleri ile ifade edilmiş olur.

c) Atomik orbitallerdeki elektronlar için söz konusu olan spin kuantum sayısı m_s , molekül orbitallerindeki elektronlar için de aynıdır ve $\pm 1/2$ değerlerini alır. Yani Pauli dışlanma prensimi MO'leri içinde geçerlidir. Bir MO'inde, en fazla ters spinli iki elektron bulunabilir.

Atomik Orbitallerin Girişimi ve Aynı İki Atomlu Moleküllerde Molekül Orbital Kuramı







Bağ molekül orbitali çekirdekler arasında elektron yoğunluğunun artışıını gösterir. ***Karşıit bağ molekül orbitali*** ise elektron yoğunluğunun 0 olduğunu gösterir. işaret eden Bağ molekül orbitali kendisini oluşturan atom orbitallerinin enerjisinden daha düşüktür. Karşıit bağ molekül orbitalinin enerjisi ise daha yüksektir.

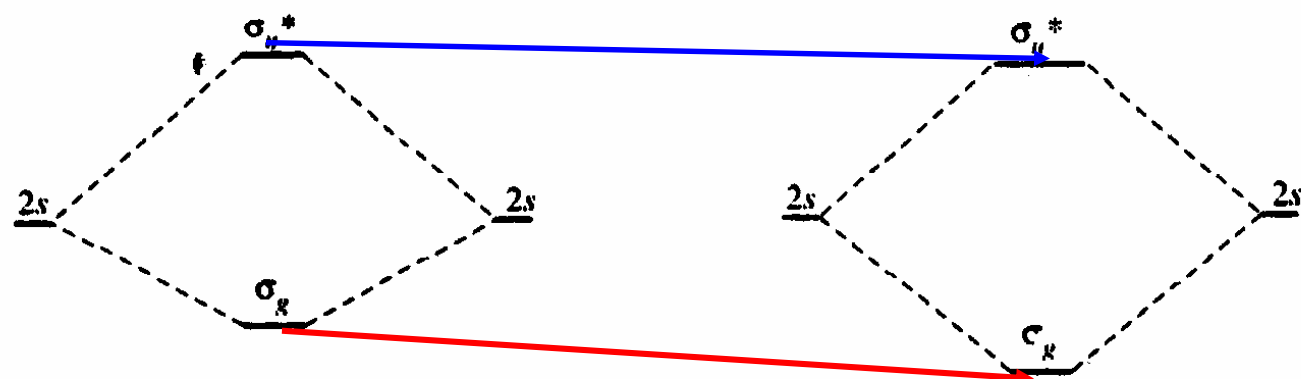
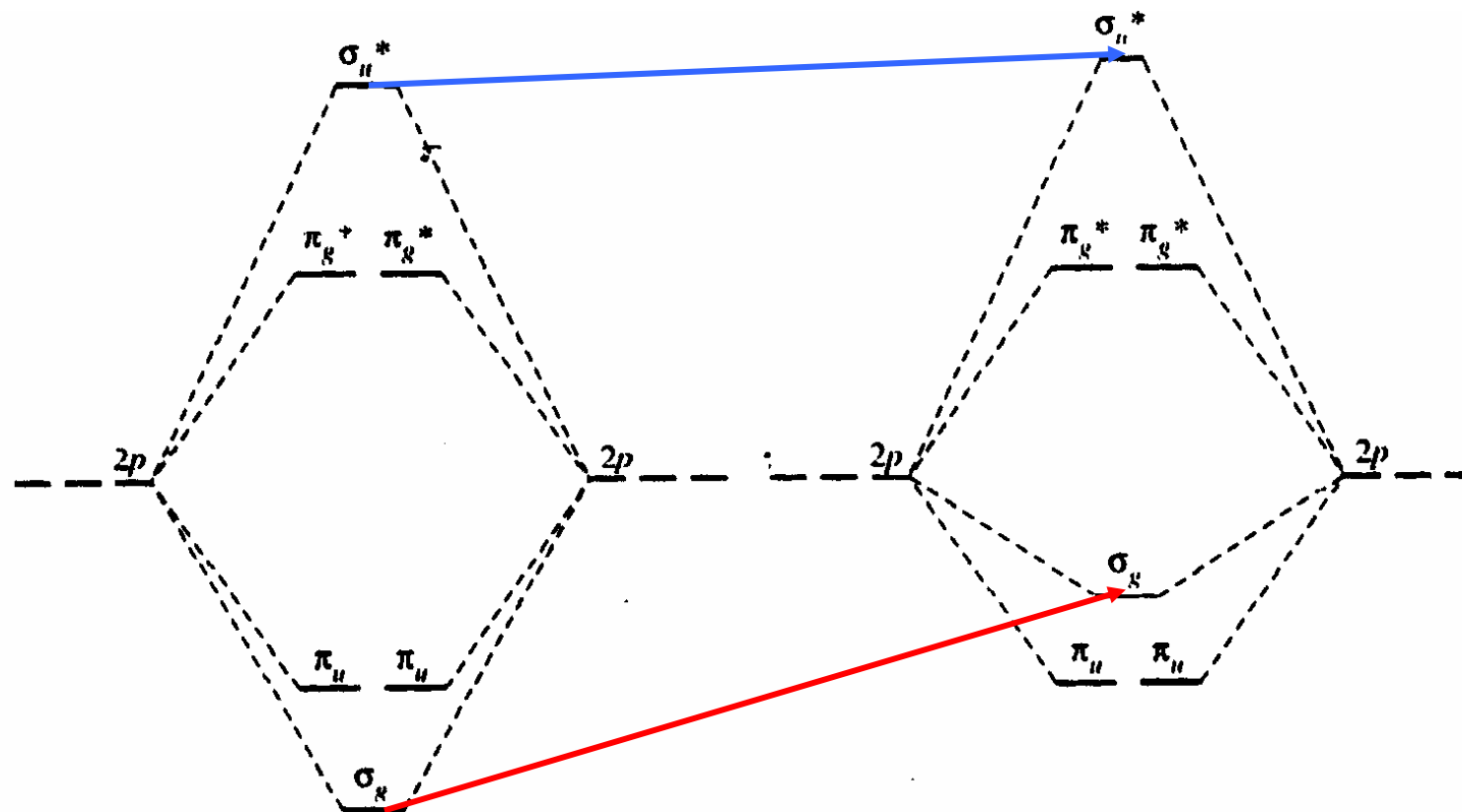
Atomları aynı olan moleküllere ***homonükleer moleküller*** denir. Atomların farklı olması halinde molekül ***heteronükleerdir***. İkinci sıra elementlerin atomlarında s orbitallerine ek olarak p değerlik orbitalleride vardır. İki atomlu bir molekülde σ ve π örtüşmeleri dikkate alınır.

Elektron dizilişleri moleküllerin manyetik özellikleri hakkında bilgi verir. Molekülde çiftleşmemiş elektronların bulunması halinde madde ***paramanyetik***, bulunması halinde ise ***diyamanyetiktir***.

En küçük iki atomlu molekül olan hidrojen'de iki elektron karşıt spinli olarak düşük enerjili bağ yapan molekül orbitaline yerleşir. İki elektron zıt spinli olarak bir orbitalde bulunduğundan, molekül diyamenyetiktir. Bağ yapan molekül orbitalindeki elektronlar bağı kuvvetlendirir karşıt bağ molekül orbitalindekiler ise zayıflatır. Buna göre bağ derecesi şu şekilde hesaplanır.

$$\text{Bağ derecesi} = \frac{1}{2}(\text{Bağ yapan elektronların sayısı} - \text{karşı bağ elektronların sayısı})$$

Atom numarası arttıkça atom orbitallerinin enerjisi düşer. Çünkü çekirdek yükünün artması elektronların çekirdeğe yaklaşmasına ve enerjisinin düşmesine neden olur. Ancak bu değişme bütün orbitallerde aynı olmaz. Bu farklılığın nedeni iç elektronların perdelenmesinin ve söz konusu orbitalin girginliğinin farklı olmasıdır. Örneğin 2s orbitalinin enerjisi 2p atom orbitalinin enerjisinden daha hızlı düşer. Bu nedenle 2s ile 2p arasındaki enerji farkı başlangıçta küçük iken giderek açılır. Atom orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük olması, orbitaller arası etkileşmeler bakımından önemlidir. Azota kadar olan atomlarda 2s ve 2p atom orbitalleri arasındaki enerji farkı yeterince küçük olduğundan bunlar arasındaki etkileşim önemlidir. 2s atom orbitali ile bağ eksenine göre aynı simetrik 2p atom orbitali arasında etkileşme oluşur.



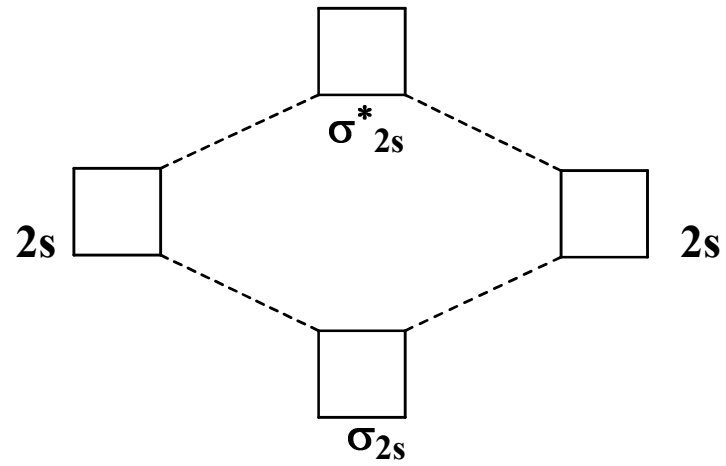
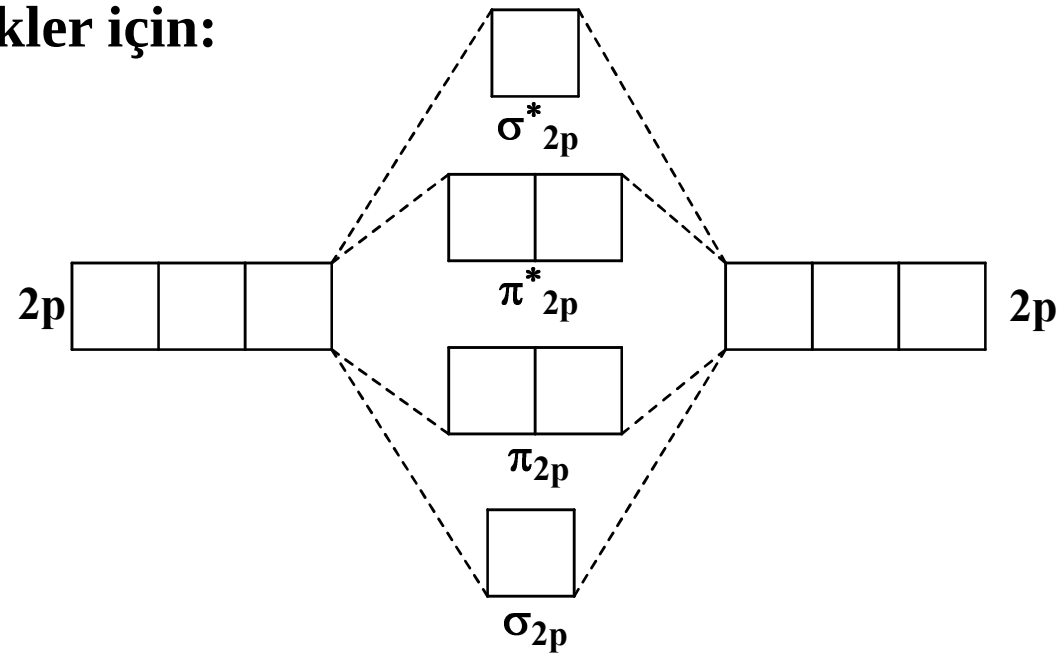
No mixing

Mixing of σ_g orbitals

(a)

(b)

O₂ ve F₂ bileşikler için:



Li₂, N₂ arası bileşikler için:

