

Mühazirə 4. MOLEKULLAR ÜÇÜN ŞREDİNGER TƏNLİYİ. ADİABATİK YAXINLAŞMA

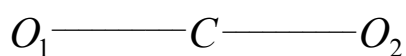
Molekullar atom nüvələri və elektronlardan ibarət dayanıqlı sistemdir. Bu sistemin dayanıqlılığı molekul daxilində təsir edən valent qüvvələri vasitəsi ilə təmin olunur. Valent qüvvələrinin təbiəti kvant mexanikasında öyrənilir. Molekulları öyrənərkən aşağıdakı 4 növ hərəkət nəzərdən keçirilir:

1. Molekulun bütövlükdə irəliləmə hərəkəti. Bu hərəkət molekulun daxili xassələrinə təsir etmir. Koordinat başlanğıcını molekulun kütlə mərkəzində götürməklə bu hərəkəti aradan qaldırmaq olar. Belə koordinat sisteminə molekulyar koordinat sistemi deyilir.

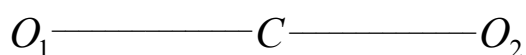
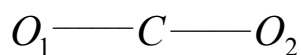
2. Fırlanma hərəkəti. Molekulun özü və ya onun ayrı-ayrı hissələri molekuldan keçən müəyyən oxlar ətrafında fırlana bilər.

3. Rəqsi hərəkət. Molekulda atom nüvələri müəyyən tarazlıq nöqtələri ətrafında kiçik rəqslər edə bilər. Belə rəqslər zamanı kimyəvi rabitələrin uzunluqları və valent bucaqlarının qiymətləri periodik olaraq dəyişə bilər. Ona görə də molekularda rəqslər iki yerə bölünür: 1. Deformasiya rəqsləri, 2. Valent rəqsləri.

Deformasiya rəqsləri zamanı rabitələrin uzunluğu dəyişir. Bu rəqsləri sinxron və asinxron olmaqla iki yerə bölürlər. CO_2 molekulu təmsalında bu rəqslərin necə baş verdiyinə baxaq:



Əgər hər iki O atomu eyni zamanda və eyni qədər C -a yaxınlaşarsa və ya uzaqlaşarsa, rəqslər sinxron rəqslər olacaq.



Aydındır ki, sinxron rəqslər zamanı molekulun kütlə mərkəzi yerini dəyişməmişdir. Əgər oksigen atomlarından biri C -a yaxınlaşarsa, digəri isə uzaqlaşarsa, rəqslər asinxron adlanacaq:



Belə rəqslər zamanı molekulun kütlə mərkəzi yerini dəyişir.

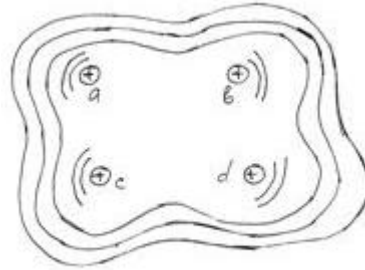
Valent rəqsləri zamanı isə valent bucağının qiyməti dəyişir. Məs: su molekulunda valent bucağı 104,5°-dir, zaman keçdikcə bucağın qiyməti dəyişir.

4. Molekullarda elektronların hərəkəti. Bu hərəkət iki qrupa bölünür:

1. Molekuldakı atomların daxili təbəqələrindəki elektronların hərəkəti – bu elektronlar həmişə mənsub olduqları atom nüvələri ətrafında qalırlar, onlar kimyəvi cəhətdən qeyri-fəaldırlar, rabitələrin yaranmasında demək olar ki, iştirak etmirlər.

2. Atomların xarici təbəqələrindəki elektronların hərəkəti – bu elektronlar molekuldakı bütün atom nüvələri ətrafında hərəkət edərək valent qüvvələrin yaranmasına səbəb olurlar. Molekulların əksər fiziki-kimyəvi xassələri də bu elektronların hərəkəti ilə əlaqədar yaranır.

Yuxarıda deyilənlərdən istifadə edərək molekulların elektron xəritəsi deyilən xəritəsini qurmaq olar:



Şəkil

Molekullarda baş verən müxtəlif hərəkət növlərini nəzərə almaqla molekullar üçün Hamilton operatorunu yazmaq:

$$\hat{H} = -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{\mu=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{a < b} \frac{z_a z_b e^2}{R_{ab}} \quad (1)$$

Burada I hədd nüvələrin kinetik enerji operatoru, II hədd elektronların kinetik enerji operatoru, III hədd elektronlarla nüvələr arasında Kulon cazibə enerjisi. IV elektronlar arasında itələmə enerjisi, V hədd nüvələr arasında Kulon dəfətmə enerjisidir.

m - elektronların, M_a - isə a -cı nüvənin kütləsidir.

(1) ifadəsində N -elektronların, n -molekuldakı nüvələrin sayıdır. μ və ν üzrə cəmlər elektronlar üzrə, a və b üzrə cəmlər isə nüvələr üzrə aparılır. $r_{a\mu}$ - μ -cü elektrondan a -cı nüvəyə qədər məsafə, $r_{\mu\nu}$, μ və ν saylı elektronlar arasında məsafə, R_{ab} isə nüvələr arasındakı məsafədir. $z_a z_b$ -nüvələrin sıra nömrəsidir.

(1) istifadə etməklə molekullar üçün Şredinger tənliyini aşağıdakı kimi yazarıq:

$$\left[-\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{\mu=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{a < b} \frac{z_a z_b e^2}{R_{ab}} \right] \times \quad (2)$$

$$\times \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = E \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n)$$

(2) tənliyində $\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ ilə elektronların, $\vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$ ilə nüvələrin radius vektorları işarə edilmişdir. (2) tənliyinə həm nüvələrin, həm də elektronların koordinatları daxil olur. CH_4 misalında bu tənliyə $5_{nüvə} \cdot 3 + 10_{elekt} \cdot 3 = 45$ sayda dəyişən daxil olur. Aydındır ki, bu qədər dəyişənləri olan ikitərtibli diferensial tənlik hər hansı riyazi üsulla dəqiq həll oluna bilməz. (2)-ni təqribi metodlardan istifadə etməklə həll edirlər. İlk təqribi metod 1927-ci ildə Born və Oppenheimer tərəfindən təklif edilmişdir. Məlumdur ki, atom nüvələrinin kütlələri elektronların kütlələrindən dəfələrlə böyükdür. Ona görə də ilkin yaxınlaşmada fərz etmək olar ki, nüvələr sükunətdədir, elektronlar isə sükuntdə olan nüvələrin yaratdığı elektrostatik sahədə hərəkət edirlər. Bu yaxınlaşmaya adiabatik yaxınlaşma və ya Born-Oppenheimer yaxınlaşması deyilir. Adiabatik yaxınlaşmada hesab olunur ki, molekullarda elektron, rəqs, fırlanma hərəkətləri bir-birindən asılı olmadan baş verirlər. Ona görə də molekulun tam dalğa funksiyasını qeyd olunun hərəkətlərə uyğun dalğa

funksiyalarının hasili şəklində, enerjisini isə həmin hərəkətlərə uyğun enerjilərin cəmi şəklində axtara bilərik:

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_{rəqs} \cdot \Psi_{fir} \quad (3)$$

$$E = E_{el} + E_{rəqs} + E_{fir} \quad (4)$$

Sonrakı yaxınlaşmalarda qeyd olunan hərəkətlərin qarşılıqlı təsirinə uyğun enerjilər də nəzərə alınır. Born və Oppenheymer nəzəri olaraq göstərmişlər ki, molekullarda elektron, rəqs və fırlanma hərəkətlərinin enerjilərinin nisbəti aşağıdakı kimidir:

$$E_{el} : E_{rəqs} : E_{fir} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (5)$$

m - elektronların, M - nüvələrin kütlələri tərtibində ədədlərdir.

Təcrübələrlə müəyyən edilib ki, molekulların elektron enerjisi bir neçə elektron volt tərtibində olur. Rəqs enerjisi $10^{-1} \div 10^{-2}$ eV tərtibində, fırlanma enerjisi isə $10^{-3} \div 10^{-5}$ eV tərtibində olur. Beləliklə,

$$E_{el} \gg E_{rəqs} \gg E_{fir} \quad (6)$$

yaza bilərik.

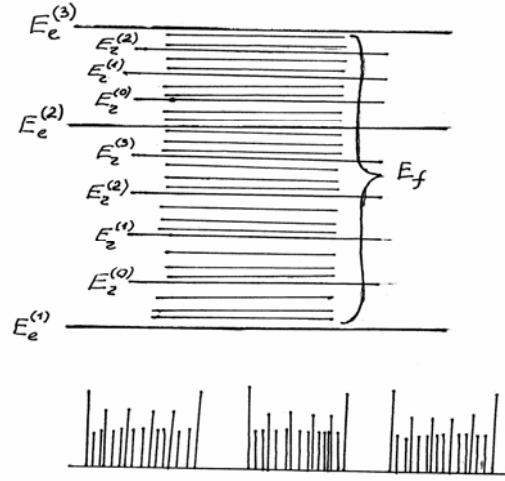
(6) münasibəti enerji səviyyələri arasındakı fərq üçün də yazıla bilər. Yəni,

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{rəqs} \gg \Delta E_{fir} \quad (7)$$

(7)-dən aydın olur ki, elektron, rəqs və fırlanma səviyyələri arasında keçidlərin tezliyi üçün də aşağıdakı münasibət yazıla bilər:

$$V_{el} \gg V_{rəqs} \gg V_{fir} \quad (8)$$

Yuxarıda deyilənlərə əsasən molekulların enerji səviyyələri diaqramının qura bilərik:



Şəkil

Göründüyü kimi 2 elektron enerji səviyyəsi arasında bir neçə rəqs enerji səviyyələri yerləşir. 2 rəqs enerji səviyyəsi arasında isə bir neçə fırlanma enerji səviyyələri yerləşir. Deməli, 2 elektron enerji səviyyəsi arasındakı keçid bir neçə rəqs səviyyələri arasında keçidlə, 2 rəqs səviyyəsi arasındakı keçid bir neçə fırlanma keçidləri ilə müşahidə olunacaqdır. Ona görə molekulların spektri atomların spektrindən mürəkkəb olur. Atomların spektri xəttidir. Molekullarda isə spektr zolaqlı olur. Ayrı-ayrı zolaqların eni, zolaqlar arasında məsafə, zolaqlardakı xəttlərin intensivliyi və s. molekulların fərdi xüsusiyyətlərindən asılı olur. Beləliklə, adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə nüvələrin kinetik enerji operatorunu 0-a bərabər götürmək lazımdır:

$$\hat{T}_a = -\sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2Ma} \nabla_a^2 = 0$$

Bu yaxınlaşmada nüvələr arasındakı məsafə sabit qaldığından nüvələrin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən hədd sabit qalır:

$$\sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} = const$$

Onu hesablamaların sonunda nəzərə alırlar. Beləliklə adiabatik yaxınlaşmadan istifadə etdikdə molekullar üçün Şredinger tənliyi aşağıdakı şəkllə düşür:

$$\left[- \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{\mu=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \right] \times \quad (9)$$

$$\times \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = E \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n)$$

(9) tənliyi molekullarda elektronların hərəkəti üçün Şredinger tənliyidir. Bu tənlik (2)-ə nisbətən xeyli sadədir. Lakin onu da dəqiq həll etmək olmur və təqribi metodlardan istifadə edilir.

VALENT RABİTƏLƏRİ METODU

Hal-hazırda molekulların kvant kimyəvi hesablamalarını aparmaq üçün adiabatik yaxınlaşmadan istifadə edilir. Bu yaxınlaşma molekullar üçün Şredinger tənliyini xeyli sadələşdirsə də, onu həll etməyə imkan vermir. Molekulların kvant kimyəvi hesablamalarını aparmaq üçün aşağıdakı 2 təqribi metoddan istifadə edilir:

1. Valent rabitələr metodu (VR)
2. Molekulyar orbitallar metodu (MO)

VR metodu keçən əsrin 30-cu illərindən başlayaraq tətbiq olunur. Bu metodun tətbiqində və inkişafında Polinq və Sleyterin böyük rolu olmuşdur. Metodun mahiyyəti aşağıdakı kimidir:

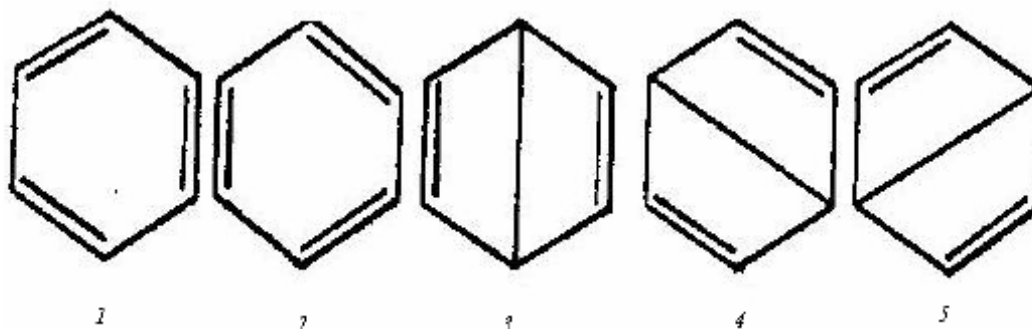
Məlumdur ki, kimyəvi rabitələr əsasən iki mərkəzli və ikielektronlu olurlar. Bu rabitələri simvolik olaraq üfqi düz xətlər vasitəsi ilə göstərməklə hər bir molekul üçün bir neçə quruluş sxemi yazmaq olar. Bunlara molekulun limit quruluşları da deyilir. Hər bir limit quruluşu müəyyən bir dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Hesab olunur ki, bu dalğa funksiyaları məlumdur. Molekulun tam dalğa funksiyası limit quruluşların dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılır. Dalğa funksiyasının bu cür axtarılması üsuluna limit quruluşların toplanması və ya rezonans nəzəriyyəsi deyilir. Valent rabitələri metodunun benzol molekuluna tətbiqinə baxaq: Molekulların asılı olmayan limit quruluşlarının sayını tapmaq üçün Rumer aşağıdakı düsturu təklif etmişdir:

$$f = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$$

Burada $2n$ molekulda bütün rabitələr boyu hərəkət edə bilən π elektronların sayıdır:

$$f = \frac{6!}{3! \cdot 4!} = 5$$

Beləliklə, benzol molekulunun bir-birindən asılı olmayan limit quruluşlarının sayı 5 olur.



Şəkil

Birinci 2 quruluş Kekule tərəfindən, sonrakı quruluşlar isə Dyuar tərəfindən təklif olunmuş və uyğun olaraq Kekule və Dyuar sxemləri adlanırlar. Müəyyən edilmişdir ki, bu quruluşların heç biri təkbaşına molekulun əsl quruluşu ola bilməz. Onların hər biri müəyyən ehtimalla reallaşır. Hesablamalarla göstərilmişdir ki, Kekule sxemlərinin hər biri 39% ehtimalla, Dyuar sxemlərinin hər biri 7% ehtimalla reallaşırlar. Beləliklə, benzol molekulunun tam dalğa funksiyası limit quruluşların dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyaları kimi axtarılır:

$$\psi = \sum_{i=1}^5 c_i \psi_i = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 + c_5 \psi_5$$

Burada c_i - naməlum əmsallarıdır. Onlar molekulun dalğa funksiyasında limit quruluşlarının payını müəyyən edən əmsallardır. Bu əmsalların qiymətini tapmaq üçün molekulun simmetriya xassələrindən və enerjinin minimumluğu şərtindən istifadə edilir. I və II sxemlər öz aralarında, III, VI, V sxemlər də öz aralarında ekvivalent olduqlarından $c_1 = c_2$ və $c_3 = c_4 = c_5$ yaza bilərik. Onda molekulun dalğa funksiyasına iki naməlum sabit daxil olacaqdır. Bu sabitlərin qiymətləri isə enerjinin minimumluğu şərtindən tapılır.

Valent rabitələri metodunun tətbiqi zamanı bir sıra çətinliklər meydana çıxır. Belə ki, mürəkkəb molekularda limit quruluşunun sayı çox olur, bu da dalğa funksiyasının ifadəsinə daha çox naməlum əmsalın daxil olmasına səbəb olur. Məs: naftalin molekulunda π elektronların sayı 10-dur. Onda Rumer düsturu əsasında asılı olmayan limit quruluşların sayını hesablasaq 14 alarıq:

$$2n = 10 \quad f = 14$$

Antrasen üçün

$$2n = 14 \quad f = 429$$

Yəni bu molekulaların dalğa funksiyasına çoxlu sayda naməlum kəmiyyətlər daxil olur. Bu da hesablamaları çətinləşdirir, onların dəqiqliyini azaldır. Valent rabitələri metodunun bəzi prinsiplial çətinlikləri də vardır. Bu metoddan istifadə etməklə bir elektronlu kimyəvi rabitənin yaranma səbəblərini izah etmək mümkün olunur. Eləcə də bu metoda cütləşməmiş spinə malik elektronların kimyəvi rabitənin yaranmasındakı rolu başa düşülmür.

MOLEKULYAR ORBİTALLAR METODU

Hal-hazırda molekulaların kvant kimyəvi hesablamaları zamanı əsasən molekulyar orbitallar metodundan istifadə olunur. Bu metod keçən əsrin 30-cu illərindən başlayaraq tətbiq olunur. MO metoduna görə molekul daxilində elektronun halı molekulyar orbital adlanan birelektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Bu metodda hesab olunur ki, molekulun hər bir elektronu digər elektronların vəziyyətindən asılı olmayan müəyyən effektiv sahədə hərəkət edir. MO metoduna görə:

1. Molekul daxilində elektronun halı molekulyar orbital adlanan dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Atom orbitallarından fərqli olaraq molekulyar orbitallar çoxmərkəzli funksiyalardır. Belə ki, molekulyar orbitalların ifadəsinə bir neçə atom nüvəsindən elektrona qədər məsafələr daxil olur.
2. Hər bir molekulyar orbitala uyğun elektron buludundan danışmaq olar. Molekulyar orbitalların analitik ifadəsini bilməklə elektron buludunun

formasını qurmaq olar.

3. Atom orbitalları kimi molekulyar orbitallar da müəyyən kvant ədədləri ilə təsvir olunurlar. Bu kvant ədədləri molekulyar kvant ədədləri adlanırlar. Qeyd edək ki, atomlardakı elektronlar üçün istifadə olunan baş və orbital kvant ədədləri molekuldakılar üçün istifadə oluna bilməz. Məlumdur ki, mərkəzi sahə yaxınlaşmasına əsasən hər bir elektron müəyyən effektiv mərkəzi sahədə hərəkət edir. Mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin enerjisi və impuls momenti saxlanır. Baş və orbital kvant ədədləri qeyd olunan saxlanma qanunları ilə əlaqədar yaranır. Molekullarda elektronun hərəkət etdiyi sahə mərkəzi olmadığından yuxarıdakı saxlanma qanunları da ödənmir. Ona görə də molekulardakı elektronlar üçün n və ℓ ədədləri öz mənasını itirir.
4. Hər bir molekulyar orbitalda yerləşən elektrona müəyyən enerji uyğun gəlir (cırılaşma olan halda bir enerjiyə bir neçə molekulyar orbital uyğun gəlir). Bu enerjilərə molekulun orbital enerjiləri deyilir.
5. Atomlarda olduğu kimi molekularda da elektronun spin halı $U_{m_s}(\sigma)$ spin dalğa funksiyası ilə təsvir olunur.
6. Spini də nəzərə aldıqda molekul daxilində elektronun halını təsvir edən dalğa funksiyasına molekulyar spin-orbitallar deyilir. Spin-orbital qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmadıqda molekulyar spin-orbitallar molekulyar orbitallarla spin funksiyasının hasili şəklində axtarıla bilinər:
$$U_{im_s}(r\theta\varphi\sigma) = U_i(r\theta\varphi) \cdot U_{m_s}(\sigma)$$

 $U_{im_s}(r\theta\varphi\sigma)$ - molekulyar spin-orbital
 $U_i(r\theta\varphi)$ - molekulyar orbital
 $U_{m_s}(\sigma)$ - spin funksiyası
7. Molekulun elektron konfigurasiyasını qurarkən qurma prinsipindən istifadə edilir. Belə ki, əvvəlcə ən az enerjili molekulyar orbitallar elektronlar tərəfindən tutulur. Pauli prinsipinə əsasən hər bir molekulyar orbitalda spinləri antiparalel olmaqla 2 elektron yerləşə bilər.

Molekulyar orbitalların qurulmasının müxtəlif üsulları mövcuddur. Bu üsullar içərisində ən geniş yayılanı 1951-ci ildə Rutan tərəfindən təklif edilmişdir. Rutan molekulyar orbitalları molekula daxil olan atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarmağı təklif edib. Bu üsula atom orbitallarının xətti kombinasiyası yaxınlaşmasında molekulyar orbitallar metodu deyilir və qısaca olaraq MO LCAO kimi yazılır. Beləliklə, MO LCAO metoduna əsasən molekulyar orbitallar

$$U_i = \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (1)$$

kimi axtarılır. Burada c_{qi} - naməlum əmsallardır. χ_q - bazis funksiyaları kimi seçilən atom orbitallarıdır. m - bazis funksiyaları kimi seçilən atom orbitallarının sayıdır. Məs; NH molekulu üçün molekulyar orbitalları qurarkən bazis funksiyaları kimi azotun $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ və $H : 1s$ atom orbitallarından istifadə edilir. Onda (1)-də $m = 6$ olur. (1)-i yazarkən fərz olunur ki, atom orbitallarının analitik ifadələri məlumdur. Hal-hazırda molekulların kvant kimyəvi hesablamalarını apararkən atom orbitalları kimi Sleyter atom orbitallarından daha geniş istifadə olunur:

$$\chi_q = \chi_{nlm_\ell}(\xi, r, \theta, \varphi) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \begin{cases} Y_{lm_\ell}(\theta, \varphi) \\ S_{lm_\ell}(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (2)$$

Burada, Y_{lm_ℓ} və S_{lm_ℓ} uyğun olaraq kompleks və həqiqi sferik funksiyalardır. Əgər atom orbitalının radial hissəsi Y_{lm_ℓ} -ə vurulursa, ona kompleks Sleyter funksiyaları; S_{lm_ℓ} -ə vurulduqda isə həqiqi Sleyter funksiyaları deyilir. (2)-də ξ parametri (eksponensial parametr) Sleyter tərəfindən verilmiş yarımempirik qaydalar əsasında hesablanır. İndi də (1)-dəki naməlum əmsalların hesablanması məsələsinə baxaq.

MO metodunda fərz olunur ki, molekulun hər bir elektronu üçün Hamilton operatoru həmin elektronun kinetik enerji operatoru ilə elektrounun hərəkət etdiyi sahədəki potensial enerjisinin cəminə bərabərdir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r) \quad (3)$$

Molekulun tam Hamilton operatoru isə ayrı-ayrı elektronların Hamilton operatorlarının cəminə bərabərdir. Hesab olunur ki, U_i molekulyar orbitalları \hat{H} -in məxsusi funksiyalarıdır. Yəni,

$$\hat{H}U_i = \varepsilon_i U_i \quad (4)$$

tənliyi ödəyir. (1) ifadəsini (4)-də nəzərə alaraq və \hat{H} -in xətti olduğunu qəbul edək:

$$\sum_q c_{qi} \hat{H}\chi_q = \varepsilon_i \sum_i c_{qi} \chi_q$$

Axıncı ifadəni atom orbitallarından birinə məs; χ_p^* vurub, bütün fəza üzrə inteqrallayaq. Onda naməlum c_{qi} əmsalları üçün aşağıdakı tənliklər sistemi alınır:

$$\sum_{q=1}^m (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad p = \overline{1, m} \quad (5)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q dV \quad (6)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (7)$$

S_{pq} - kəmiyyəti χ_p və χ_q atom orbitalları arasında örtmə inteqrallarıdır. Onlar atom orbitallarının bir-birini örtməsini xarakterizə edir. (5) tənliklər sistemini açıq şəkildə yazmaq:

$$\begin{cases} (H_{11} - \varepsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \varepsilon S_{12})c_2 + \dots + (H_{1m} - \varepsilon S_{1m})c_m = 0 \\ (H_{21} - \varepsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \varepsilon S_{22})c_2 + \dots + (H_{2m} - \varepsilon S_{2m})c_m = 0 \\ \text{-----} \\ (H_{m1} - \varepsilon S_{m1})c_1 + (H_{m2} - \varepsilon S_{m2})c_2 + \dots + (H_{mm} - \varepsilon S_{mm})c_m = 0 \end{cases} \quad (8)$$

(8) tənlikləri c_{qi} əmsallarına nəzərən xətti bircins tənliklər sistemidir. Belə tənliklərin 0-dan fərqli həllərinin olması üçün məchulların əmsallarından düzəldilmiş determinant 0-a bərabər olmalıdır. Yəni,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} \dots H_{1m} - \varepsilon S_{1m} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} \dots H_{2m} - \varepsilon S_{2m} \\ \dots & \dots \\ H_{m1} - \varepsilon S_{m1} & H_{m2} - \varepsilon S_{m2} \dots H_{mm} - \varepsilon S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

(9)-u açıdıqda ε kəmiyyətinə nəzərən m dərəcəli tənlik alınır:

$$\varepsilon^m + a_1 \varepsilon^{m-1} + a_2 \varepsilon^{m-2} + \dots + a_0 = 0 \quad (10)$$

(10)-da a_0, a_1 və s. kəmiyyətləri S_{pq} və H_{pq} matris elementləri vasitəsilə təyin olunurlar. (10) və (9)-a, (5) tənliklər sisteminin əsri və ya xarakteristik tənliyi deyilir. (10) həll olunaraq m sayda $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$ kökləri tapılır. Bu köklərə molekulun orbital enerjiləri deyilir. ε_m -in hər biri növbə ilə (8) tənliklər sistemində yazılmaqla naməlum c_{qi} əmsalları tapılmış olur. ε_1 kökü vasitəsilə tapılmış əmsallar I molekulyar orbitalı, ε_2 kökü vasitəsilə tapılmış əmsallar II molekulyar orbitalı və s. müəyyən edir.

Molekulyar orbitalların analitik ifadələri məlum olduqda molekulun halını xarakterizə edən hər hansı fiziki kəmiyyətin orta qiymətini də hesablamaq olar. Yuxarıda təsvir olunan həll prosedurasını həyata keçirmək üçün H_{pq} və S_{pq} kəmiyyətlərinin qiymətləri məlum olmalıdır. Elmi ədəbiyyatda S_{pq} örtmə inteqrallarını hesablamaq üçün analitik ifadələr mövcuddur.

H_{pq} matris elementləri hesablanma bilməzlər. Belə ki, (3)-də elektronun hərəkət etdiyi sahənin $U(r)$ potensialının aşkar ifadəsi məlum deyildir. Ona görə H_{pq} kəmiyyətləri dəqiq hesablanmır, onlar müəyyən fiziki-kimyəvi mülahizələri nəzərə almaqla qiymətləndirilər. Belə üsullara yarımempirik metodlar deyilir. Yarımempirik metodlar bir-birindən molekulyar matris elementlərinin (H_{pq}, S_{pq}) qiymətləndirilməsi üsulları ilə fərqlənirlər.