

57581

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN
TİTREŞİM VE DÖNME
ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

Nursel CAN

F.B.E. Fizik Anabilim Dalında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Kubilay KUTLU

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS MERKEZİ

İSTANBUL, 1996

57581

İÇİNDEKİLER

Teşekkür	iii
Özet	iv
Abstract	v
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER YAPI	2
2.1 İki Atomlu Moleküller İçin Born-Oppenheimer Ayırması	3
2.2 MO ve VB Yöntemleri	6
2.2.1 MO Yöntemi	6
2.2.2 VB Yöntemi	6
2.3 MO ve VB Yöntemlerinin Karşılaştırılması	7,
3. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM VE DÖNME ENERJİLERİ	8
3.1 İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerjileri	8
3.2 İki Atomlu Bir Molekül İçin Atomlar Arası Potansiyel Enerji Fonksiyonu	10
3.3 İki Atomlu Moleküllerin Dönme Enerjileri	12
4. HCl MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM VE DÖNME ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI	15
4.1 HCl Molekülü	15
4.2 HCl Molekülünün Titreşim Enerjilerinin Hesaplanması	16
4.3 HCl Molekülünün Dönme Enerjilerinin Hesaplanması	22
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	25
Kaynaklar	
Özgeçmiş	

TEŞEKKÜR

Tez yöneticiliğimi üstlenen ve çalışmalarım süresince destekleyen değerli hocam sayın Doç.Dr.Kubilay KUTLU'ya, tezimin yazımı sırasında yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşım Arş.Gör.Mehmet Özer'e, çalışmalarımda her zaman yol gösteren sevgili ablam Arş.Gör.Birsel CAN'a ve daima yanımda olan canım aileme teşekkür ederim.

ÖZET

Bu tezde; HCl molekülünün titreşim ve dönme enerjilerinin hesaplanması tekrar gözden geçirildi. Kullanılan model ve yaklaşım yöntemlerinde; ilk yaklaşımlarla, daha ileri götürülmüş yaklaşımların karşılaştırılması yapıldı. Ortaya çıkan sonuçlarla, deneysel sonuçlar karşılaştırıldı ve hesaplanan değerlerin belirli enerji seviyelerine kadar iyi sonuçlar verdiği gözlemlendi.

ABSTRACT

In this thesis; the calculation of the vibrational and rotational energies of the HCl molecule has been reviewed. In the model and comparison methods used, the first approximation have been compared with the ones further developed. Having compared the outcomes with the experimental results, it has been observed that the calculated values gave good results up to some specified energy levels.

1. GİRİŞ

Tarihsel olarak moleküller için kuantum mekaniğinin ilk uygulaması; 1927 yılında Heitler ve London tarafından gerçekleştirilen, Hidrojen molekülünün enerjisinin hesaplanmasıdır. Bu hesaplamalar, moleküllerin dalga fonksiyonlarını belirlemeye yarayan Valans Bağ (VB) yönteminin temellerini oluşturur [1]. İkinci bir hesaplama yöntemi ise L.Pauling-Mulliken ve Hund tarafından geliştirilen Moleküler Orbital (MO) veya atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) yöntemidir [2] .

İki atomlu bir molekülün titreşim potansiyel enerjisi için Morse, 1929 yılında, bugün Morse fonksiyonu olarak bilinen, $V(q) = D_e(1 - e^{-\beta q})^2$ potansiyel enerji fonksiyonunu tanımlamıştır [3]. Burada; D_e ; ayrışma veya uyarılma enerjisini, $\beta = \sqrt{\frac{k}{2D_e h c}}$; bir sabiti, k ; potansiyel enerji eğrisinin $x=0$ noktasındaki eğriliğini, h ; plank sabitini, c ; ışık hızını ve $q = r - r_e$ ise çekirdeklerin denge konumundaki yerdeğiştirmesini gösterir. Daha sonra Rydberg, 1931 yılında Rydberg-Klein-Rees (RKR) yaklaşımını önerdi [4] . Dunham, 1932 yılında Pertürbe olmuş Morse Osilatörü (PMO) olarak bilinen yaklaşımını iki atomlu moleküller için kullandı [5] .Huffaker ve Dwivedi, 1975 yılında tam pertürbasyon düzeltmelerinin nasıl hesaplanacağını gösterdiğinde, PMO iki atomlu moleküllerin dönme-titreşim spektrumunun analizi için yararlı bir model oldu [6]. Fernandez ve Castro bu yöntemi geliştirdiler [7] . Makarewicz, 1991 yılında [8] ve Fernandez, 1992 yılında [9] standart Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisini PMO ya uyguladı.

Bu tezde; HCl molekülünün titreşim enerjileri harmonik olmayan osilatör modeline Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon yöntemini uygulayarak, dönme enerjilerini ise esnek rotatör modeli kullanarak hesaplandı.

Tezin birinci bölümünde; iki atomlu moleküllerin enerjileri ile ilgili, günümüze kadar yapılan çalışmalar kısaca belirtilmektedir. İkinci bölümde; moleküler yapı tanıtılmakta, Üçüncü bölümde ise; iki atomlu moleküllerin titreşim ve dönme enerjileri hakkında bilgi verilmektedir. Dördüncü bölümde; iki atomlu moleküllerin titreşim ve dönme enerjilerinin HCl molekülü için yapılan hesaplamaları ayrıntılı şekilde verilmekte ve son bölümde ise; HCl molekülü için bulunan sonuçlar, literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak yorum yapılmaktadır.

2. MOLEKÜLER YAPI

Birden fazla atom çekirdeği ve elektronlardan oluşan bağlı sistemlere molekül denir. Belirli sayıda atom belirli geometrik düzende birleşerek molekülleri oluşturur. Bir molekülün spektrumundan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik parametreleri ve bağ kuvvetlerinin hesaplanabildiği enerji seviyeleri bulunabilir[10,11]. Moleküler spektrum, moleküldeki nükleer (çekirdeklerin) ve elektronik (elektronların) hareketlerinin özelliklerine bağlıdır. Molekül yapısı atomlarınkinden çok daha karışıktır. Çekirdekleri, molekül içinde hemen hemen sabit konumlarda bulunduklarını varsayarak, molekül doğasını basitleştirebiliriz. Atomlar molekül oluşturmak üzere birleştiklerinde, sıkça bağlı iç yörünge elektronları bu birleşimden hemen hemen hiç etkilenmezler ve ait oldukları çekirdek etrafında yöresel kalırlar. Dış elektronlar ise molekülün her tarafına dağılırlar. Bu değerlik elektronlarının yük dağılımı bağlayıcı kuvveti sağlar. Bu elektronların elektronik enerjileri E_e , molekülün elektronik enerji düzeylerini verir.

Çekirdeklerin yalnız titreşim ve dönme hareketi yaptığı varsayımı ile molekülün titreşim enerjisi E_v ve dönme enerjisi E_r hesaplanabilir. Elektronik ve çekirdek hareketlerini birbirinden bağımsız olarak inceleyebiliriz. Çekirdekleri hareketsiz varsayarak, herbir çekirdekler arası uzaklık için elektronik düzeyleri iyi bir yaklaşıkla belirleyebiliriz.

Moleküllerin E_v enerjisi, E_e enerjisinden çok daha küçüktür. Bu yüzden çekirdeklerin titreşim hareketi elektronik çizgilerde “birinci mertebeden” yarılmalara oluşturur. Ayrıca; E_r enerjisi, E_v enerjisinden küçük olduğundan dönme hareketi elektronik çizgilerde “ikinci mertebeden” yarılmalara oluşturur.

Moleküllerde atomları birarada tutan, atomlar arasındaki bağlardır. Bu bağlardan kovalent bağ, atomların değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanmasıyla oluşur. Kovalent bağları açıklamak üzere önerilmiş iki kuram vardır. Bunlardan biri VB kuramı, diğeri MO kuramıdır. VB kuramına göre, moleküllerin oluşmasında değerlik elektronları etkin olmaktadır. Kimyasal bağlar, bu elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşmaktadır. MO kuramında ise molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin denge konumlarında bulundukları hal ele alınmakta ve bu durumda iken farklı atomların orbitallerinin birbiri

üzerine çakışması sonucunda kovalent bağ oluşmaktadır. MO kuramına göre; bağ oluşurken atomun bütün orbitallerindeki değişim dikkate alınmalıdır.

İki atomlu bir molekülde çekirdeklerin titreşim hareketi için harmonik ve harmonik olmayan osilatör modeli kullanılarak, molekülün titreşim enerjileri hesaplanabilir ve dönme enerjileri de katı ve esnek rotatör yaklaşımı ile belirlenebilir.

2.1 İKİ ATOMLU MOLEKÜLLER İÇİN BORN-OPPENHEIMER AYIRMASI

Bir molekül için Schrödinger denklemi, elektronik koordinatlar gibi, nükleer koordinatların da fonksiyonlarını içerir ve ilk basitleştirme için elektronik ve nükleer bölümlere ayrılır.

$$\Psi = \Psi_e(R_i, r_N) \chi_n(r_N) \quad (2.1)$$

Burada; Ψ_e elektronik dalga fonksiyonu, (r_N) çekirdeklerin koordinatlarının ve (R_i) elektronların koordinatlarının fonksiyonudur. Burada Ψ_e denkleminin çözümü, seçilen r_N nin özel değerlerine bağlı olan bir E_e enerjisi verir[12]. Elektronların kütesinin, çekirdeklerin kütlelerinden çok daha küçük olmasından dolayı; çekirdeklerin hareketi, elektronların hareketinden çok daha yavaş olur. Bu yüzden çekirdekler molekül içinde hemen hemen sabit konumlarda bulunurlar. Bu durumda; çekirdeklerin kinetik enerjisi sıfır ve $Z_1e, Z_2e, \dots$ yükleriyle (burada; Z_1 ve Z_2 çekirdeklerin iyon yüklerini ve e elektron yükünü gösterir) bütün çekirdekler arasındaki elektrostatik itmeleri gösteren potansiyel enerji V_{NN} sabit olur. Buna göre; Ψ_e için Schrödinger denklemi,

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.2)$$

olur. Burada; hamiltoniyen $H_e = T_e + V_{NN} + V_{eN}$ dir. T_e ; elektronların kinetik enerjisini ve V_{eN} ise elektronlarla çekirdekler arasındaki elektrostatik çekim potansiyel enerjiyi gösterir. Bu durumda r_1 ve r_2 (1 ve 2 çekirdeklerinin kütle merkezine olan uzaklıkları) yerlerinde duran çekirdeklerin alanı içinde hareket eden elektronlar için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$(T_e + V) \Phi_q(r, R_1, R_2, \dots) = E_q(r) \Phi_q(r, R_1, R_2, \dots) \quad (2.3)$$

olur. Bu eşitlik elektronik dalga denklemi olarak bilinir. Her q elektronik düzeyi için, $E_q(r)$ özdeğerleri ve Φ_q dalga fonksiyonları, çekirdekler arası r koordinatına değişken olarak bağlıdır. Her r değeri için, Φ_q dalga fonksiyonları tam bir takım oluştururlar ve ortonormal olarak alınabilirler[15]. Bu durumda,

$$\int \Phi_q^* \Phi_p dR_1 dR_2 \dots dR_N = 0; q \neq p \text{ ve } \int \Phi_q^* \Phi_p dR_1 dR_2 \dots dR_N = 1; q = p \quad (2.4)$$

yazılır. Φ_q dalga fonksiyonları takımı tam olduğundan, molekül için ψ doğru dalga fonksiyonu;

$$\psi(r, R_1, R_2, \dots, R_N) = \sum_q F_q(r) \Phi_q(r, R_1, R_2, \dots, R_N) \quad (2.5)$$

dır. Burada $F_q(r)$; elektronik sistem q düzeyinde iken çekirdeğin hareketini gösteren katsayılarıdır. $F_q(r)$ eşitlikleri $\psi(r, R_1, R_2, \dots, R_N)$ bağıntısı Schrödinger denkleminde yerine yazılarak ve denklemin Φ_s ($s=1,2,3,\dots$) fonksiyonları ile soldan çarpılarak bulunur. Bu durumda;

$$\sum_q \int dR_1 dR_2 \dots dR_N \Phi_s^* (T_N + T_e + V - E) F_q(r) \Phi_q = 0 \quad (2.6)$$

olur. Φ_q fonksiyonları ile sağlanmış (2.3) eşitliğini, diklik ve normalleştirme özelliklerini kullandığımızda $F_q(r)$ için birbirine bağlanmış denklemler

$$\sum_q \left[\int dR_1 dR_2 \dots dR_N \Phi_s^* T_N \Phi_q F_q(r) \right] + [E_s(r) - E] F_s(r) = 0 \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (2.7)$$

olur. Φ_q ve F_q nun her ikisinde r ye bağlı olduğundan, T_N işlemcisinin $\Phi_q F_q$ çarpımına uygulanması

$$T_N(\Phi_q F_q) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[F_q (\nabla_r^2 \Phi_q) + 2(\nabla_r F_q \cdot \nabla_r \Phi_q) + \Phi_q (\nabla_r^2 F_q) \right] \quad (2.8)$$

denklemini verir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığı; r_e denge değeri yakınlarındaki, r değerleri için $\nabla_r \Phi_q$ ifadesinin $\nabla_r F_q$ yanında ihmal edilmesini içerir. Bu durumda (2.7) denklemleri birbirine bağlanmamıştır ve $F_s(r)$, çekirdek dalga denklemini

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + E_s(r) - E \right] F_s(r) = 0 \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (2.9)$$

sağlar. Burada ihmal edilen terimler atom-atom çarpışmalarında görülen $s \rightarrow s'$ elektronik düzeyleri arasındaki esnek olmayan geçişlerden sorumludur.

(2.9) denklemi, $E_s(r)$ potansiyel kuyusu içinde bulunan μ kütleli bir parçacığın Schrödinger denklemi biçimindedir. Burada elektronlar yörüngesel açısal momentumun sıfır olduğu düzeyde olduğundan, $E_s(r)$ yalnız radyal değişken r nin fonksiyonudur. $F_s(r)$ dalga fonksiyonu ise, radyal değişken r ye bağlı fonksiyon ile, r vektörünün θ ve Φ polar açılarına bağlı açısal fonksiyonun çarpımıdır. Bu açısal fonksiyon J^2 ve J_z nin özfonksiyonu olmalıdır. Burada z kuantumlanma doğrultusudur. Küresel harmonikler $Y_{J,M_J}(\theta, \Phi)$; J^2 ve J_z nin aynı anda özfonksiyonudur ve bunların özdeğerleri sırasıyla $J(J+1)\hbar^2$ ve $M_J\hbar$ dır. Elektronlar, açısal momentumun sıfır olduğu düzey için sistemin enerjisi M_J değerine bağlı değildir. Bu durumda her düzey $(2J+1)$ kez dejeneredir. Bununla birlikte enerji, dönme kuantum sayısı J ile titreşim kuantum sayısı v ye bağlıdır. Verilen bir elektronik düzeyde, J ve v ile belirlenen düzeylere dönme-titreşim düzeyleri denir. Verilen bir s , elektronik kuantum sayısı için,

$$F_s(r) = r^{-1} F_{v,J}^s(r) Y_{J,M_J}(\theta, \Phi) \quad (2.10)$$

yazılır. Bu denklem (2.9) da yerine yazılırsa, $F_{v,J}^s(r)$ fonksiyonlarının radyal denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{J(J+1)}{r^2} \right) + E_s(r) - E_{s,v,J} \right] F_{v,J}^s(r) = 0 \quad (2.11)$$

olur. Bu denklem yardımıyla iki atomlu moleküllerin dönme ve titreşim enerjileri bulunur.

2.2 MO VE VB YÖNTEMLERİ

MO ve VB yöntemleri, moleküllerin elektronik enerji seviyelerinin ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında kullanılır. Burada iki atomlu moleküller için bu yöntemler kısaca tanıtılacaktır.

2.2.1 MO YÖNTEMİ

Bu yöntemin öncüleri; Hund, Mulliken ve Huckel'dir. Bu yöntemde moleküldeki elektronun belli bir tek çekirdek etrafında hareket etmeyip, bütün çekirdeklerin etrafında hareket ettiği kabul edilir[16,20]. Bu durumda; her elektronun dalga fonksiyonu, bütün çekirdeklere de bağlı olacak ve toplam dalga fonksiyonu, kimyasal bağa katılan bütün elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımına eşit olacaktır. Bu durum, H_2 molekülü için uygulanırsa, a ve b protonları göstermek üzere: $\psi_1^{(1)} = \psi_a^{(1)} + \psi_b^{(1)}$; (1) numaralı elektron için önerilen ilk dalga fonksiyonu, $\psi_1^{(2)} = \psi_a^{(2)} + \psi_b^{(2)}$; (2) numaralı elektron için önerilen ilk dalga fonksiyonu olmak üzere; toplam dalga fonksiyonu,

$$\begin{aligned}\psi(MO) &= \psi_1^{(1)} \psi_1^{(2)} \\ \psi(MO) &= \left[\psi_a^{(1)} + \psi_b^{(1)} \right] \left[\psi_a^{(2)} + \psi_b^{(2)} \right]\end{aligned}\quad (2.12)$$

olur.

2.2.2 VB YÖNTEMİ

Bu yöntemin öncüleri; Heitler ve London'dır. Yöntem G.N.Lewis'in önerdiği bağ teorisine dayanmaktadır. Hidrojen molekülünde; a ve b çekirdekleri arasındaki uzaklığın çok büyük olduğu düşünülür, a çekirdeğinin elektronuna (1) ve b çekirdeğinin elektronuna (2) denirse, iki atomun beraberce dalga fonksiyonu, iki fonksiyonun çarpımı olarak, $\psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)}$ şeklinde yazılır[16,20].

Aynı şekilde, a çekirdeğinin elektronuna (2) ve b çekirdeğinin elektronuna (1) denirse; iki atomun beraberce dalga fonksiyonu $\psi_a^{(2)}\psi_b^{(1)}$ şeklinde yazılır. Böylece, bu iki hidrojen atomu yanyana geldiğinde, molekülün dalga fonksiyonu,

$$\psi(VB) = \psi_a^{(1)}\psi_b^{(2)} + \psi_a^{(2)}\psi_b^{(1)} \quad (2.13)$$

olur. Bu bağıntıya göre her elektron belli bir atomla beraber olup, bu atomlar yanyana gelince bağ oluşturur.

2.3 MO VE VB YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

MO ve VB yöntemlerinin karşılaştırılması için, her iki yönteme ait olan dalga fonksiyonları birbirine bağlı olarak,

$$\begin{aligned} \psi(MO) &= \left[\psi_a^{(1)} + \psi_b^{(1)} \right] \left[\psi_a^{(2)} + \psi_b^{(2)} \right] \\ &= \psi_a^{(1)}\psi_b^{(2)} + \psi_a^{(2)}\psi_b^{(1)} + \psi_a^{(1)}\psi_a^{(2)} + \psi_b^{(1)}\psi_b^{(2)} \\ &= \psi(VB) + \psi_a^{(1)}\psi_a^{(2)} + \psi_b^{(1)}\psi_b^{(2)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

yazılabilir. Buradan, MO yönteminin denkleminde $\psi(VB)$ den başka iki ilave terim olduğu görülür[12,16,20]. Bu terimler her iki elektronun a çekirdeğine veya b çekirdeğine ait olduğunu, yani dalga fonksiyonunun iyonik kısmını gösterir. Böylece, MO yönteminin iyonik terimlere gereğinden fazla önem verdiği, buna karşılık VB yönteminin ise iyonik terimleri hiç gözönüne almadığı sonucuna varılır. Bu yaklaşım yöntemleri, çok atomlu moleküller için de kullanılır.

3. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM VE DÖNME ENERJİLERİ

3.1 İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM ENERJİSİ

İki atomlu bir molekül, klasik olarak Hooke kanununa uyan ağırlıksız bir yayın uçlarına bağlanmış iki kütle (m_1 ve m_2) ile gösterilebilir[10,13,14]. Şekil 3.1 böyle bir modelin titreşimini göstermektedir.



Şekil 3.1 İki atomlu bir molekülün titreşimleri için klasik model.

Sistemin potansiyel ve kinetik enerjileri sırasıyla V ve T ; x_1 ve x_2 yerdeğiştirme koordinatları ve k yay sabiti cinsinden

$$V = \frac{1}{2} k(x_1 - x_2)^2 \quad (3.1)$$

ve

$$T = \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{x}_2^2 \quad (3.2)$$

dir. Burada $\dot{x}_1$ ve $\dot{x}_2$ zamana göre birinci türevleri göstermektedir. q iç koordinat ve X kütle merkezi koordinatını göstermek üzere:

$$q = x_2 - x_1 \quad \text{ve} \quad X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad (3.3)$$

ifadeleri kullanılırsa, (3.1) ve (3.2) ifadeleri

$$V = \frac{1}{2} kq^2 \quad (3.4)$$

$$T = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{X}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{q}^2 \quad (3.5)$$

şeklinde elde edilir. Burada; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ indirgenmiş küttedir. (3.5) ifadesinde kinetik enerjinin birinci kısmı, kütle merkezinin hareketinden ileri geldiği için harmonik hareketle ilgili değildir. Bu durumda harmonik hareketin klasik denklemi;

$$\mu \ddot{q} + kq = 0 \quad (3.6)$$

olur. Burada $\ddot{q}$, iç koordinatın zamana göre ikinci türevidir. (3.6) denkleminde ω açısal frekansı, $\omega = 2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ şeklinde bulunur. Burada ν_0 titreşim frekansıdır.

Böyle bir hareketi kuantum mekaniği açısından incelemek istersek [15], titreşime ait kinetik enerjiyi, p momentum cinsinden

$$T = \frac{p^2}{2\mu} \quad (3.7)$$

yazarak, (3.3) ve (3.5) ifadelerinde p ve q yerine, kuantum mekaniğinde karşılıkları olan işlemciler konulursa sistemin Hamilton işlemcisi

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2 \quad (3.8)$$

elde edilir.

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (3.9)$$

Schrödinger denklemi yardımıyla, böyle bir titreşimin E_n enerji özdeğerleri;

$$E_n = \left[n + \frac{1}{2} \right] \hbar\nu_0 \quad (3.10)$$

elde edilir. Burada; n ye titreşim kuantum sayısı denir. Çözümünden dolayı, n sıfır veya pozitif tamsayılardır. Görüldüğü gibi, enerji seviyeleri kuantlaşmış ve eşit aralıklarla değişmektedir. Enerji tayfı kesiklidir. $(n+1)$ enerji seviyesindeki osilatör n enerji seviyesine geçerken Planck-Einstein bağıntısına göre,

$$\Delta E_{n+1,n} = \left(n + \frac{3}{2}\right)h\nu_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 = h\nu_0 = h\nu \quad (3.11)$$

enerjili foton yayar. Burada; dikkat edilecek husus, ışınının ν frekansının harmonik osilatör frekansına eşit olduğu, fakat; ışınının kendisinin (enerji) kesikli olduğu frekansın, kendisinden bahsetmenin bir anlamının olmadığıdır. Harmonik osilatörün çözüm

fonksiyonları; $\alpha = \frac{2\pi\sqrt{\mu k}}{h}$ şeklinde tanımlanırsa,

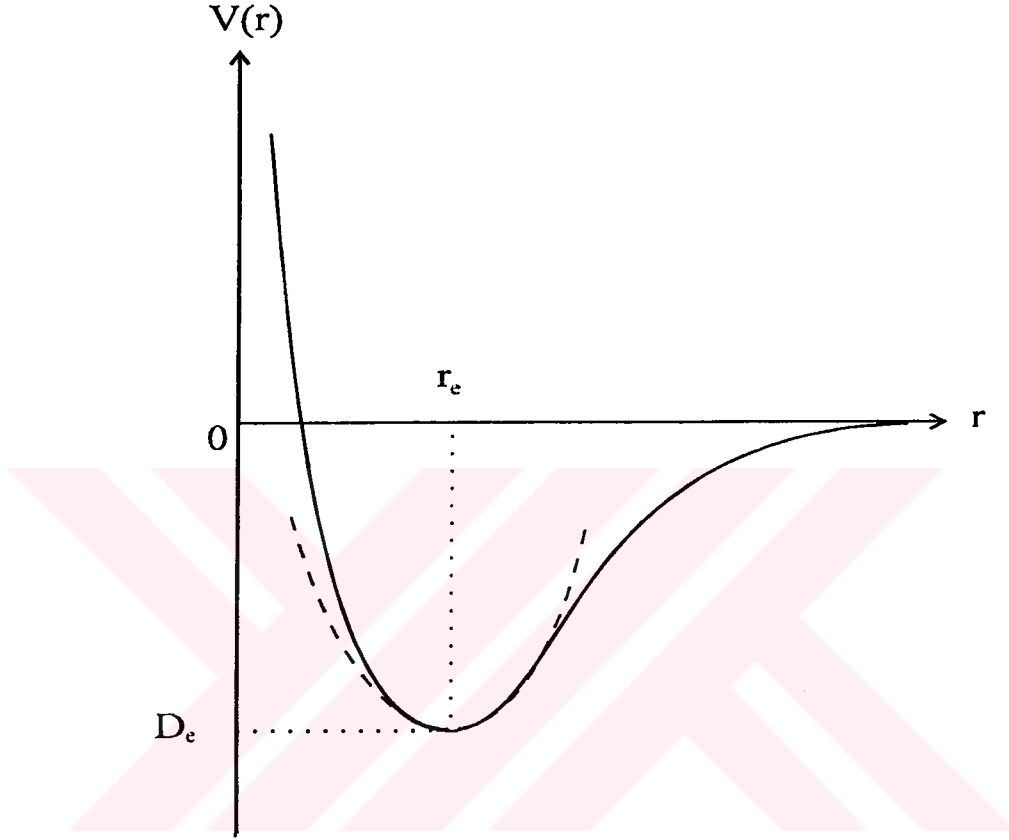
$$\psi_n = N_n e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} H_n(\sqrt{\alpha}q)$$

olur. Burada; H_n , n dereceli Hermite polinomu ve $N_n = \left(\frac{\sqrt{\alpha}}{2^n n! \sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}}$, normalizasyon sabitidir.

3.2 İKİ ATOMLU BİR MOLEKÜL İÇİN ATOMLAR ARASI POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU

Harmonik osilatörün potansiyel enerjisi, $q = 0$ denge konumuna göre simetriktr. Gerçekte; iki atomlu moleküllerde, iki atomu istediğimiz kadar birbirine yaklaştıramayız. Elektronlarla protonlar arasında coulomb çekmesi, elektronlar arasında ise coulomb itmesi vardır. Büyük q değerleri için çekim kuvveti, küçük q değerleri için olduğundan daha azdır. Moleküle enerji verildikçe, denge konumu civarında titreşecek ve bir enerji seviyesinden diğerine geçmek için gerekli enerjiyi soğuracaktır. Her enerji seviyesinde de, seviye arttıkça artı ve eksi yöndeki q değerleri arasındaki Δq farkı daha büyük olacaktır[17]. Nihayet; belirli bir enerji değeri için, atomlar bir daha biraraya gelmemek

üzere ayrılacaktır. Şekil 3.2 de iki atomlu moleküller için potansiyel enerji eğrisi ile harmonik osilatör eğrisi karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.2 İki atomlu moleküller için potansiyel enerji eğrisi ile harmonik osilatör eğrisi.

Burada; kesikli çizgilerle gösterilen eğri, harmonik osilatörün potansiyel enerji eğrisini, D_e ayrışma enerjisini ve r_e ise bağ uzunluğunu gösterir.

O_2 , F_2 gibi eş iki atomlu sistemlerde, deneysel değerlere yaklaşılmakla beraber, H_2 den başka moleküller için potansiyel enerji eğrisi tam olarak hesaplanamamıştır. Amprik formüller içinde en geçerlisi P.M.Morse'un önerdiği, daha önce belirtilen

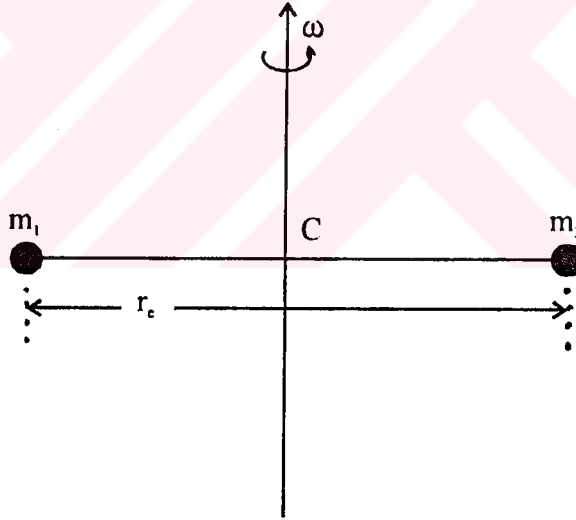
$$V(q) = D_e \left(1 - e^{-\beta q}\right)^2 \quad (3.12)$$

ifadesidir.

Bir molekülün titreşim enerji seviyelerini bulabilmek için; Hamilton işlemcisindeki $V(q)$ potansiyel enerjisinin bilinmesi ve Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Bunu gerçekleştirmek, matematik güçlükler nedeniyle mümkün değildir. Bunun için yaklaşık modeller kullanmak gerekir. Mesela molekülün alt enerji seviyelerindeki titreşimleri denge konumu dolaylarındaki küçük salınımlar olduğu için potansiyel enerji fonksiyonunu seriye açarak, yeterli sayıda terimle yetinerek, pertürbasyon yöntemi ile sonuçlar elde edebiliriz.

3.3 İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN DÖNME ENERJİLERİ

Kütle merkezi eksenı boyunca dönen, r_e uzunluğundaki ağırlıksız katı çubukla birleştirilen m_1 ve m_2 kütlelerinden oluşan (Şekil 3.3) sistem iki atomlu bir molekül için bir model oluşturur.



Şekil 3.3. Kütle merkezinden (C den) geçen eksen boyunca, ω açısal hızıyla dönen iki atomlu bir molekül modeli.

Klasik mekanik çerçevesinde sistemin açısal momentumu, $L = I\omega$ dir. Burada; I eylemsizlik momenti; r_e çekirdekler arasındaki uzaklık olmak üzere, $I = \mu r_e^2$ dir.

Sistemin enerjisi ise $\frac{L^2}{2I}$ ya eşittir.

Bu sistemin hareketini, kuantum mekanik olarak incelemek istersek, ψ_r dalga fonksiyonlarına uyan E_r enerji özdeğerlerini elde etmek üzere çekirdek koordinatları için Schrödinger denkleminin açısal kısmını çözmek gerekir. Bu denklemde; V potansiyeli sadece r nin fonksiyonudur. Böylece; sabit r için açısal denklem hidrojen atomununki ile aynıdır[17]. Açısal denklem çözümleri, iyi bilinen küresel harmonikler $Y(\theta, \Phi)$ dir. Moleküler dönme durumunda, açısal momentum kuantum sayısı l yerine J ile gösterilir. Enerji özdeğerlerini bulmak için

$$\psi = R(r)Y(\theta, \Phi) \quad (3.13)$$

yazılır. Burada; $R(r)$, küresel koordinatlarda ψ nin radyal kısmını, $Y(\theta, \Phi)$ ise açısal kısmını göstermek üzere yazılırsa, Schrödinger denklemini

$$\frac{r^2}{R} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) R \right) = \frac{L^2 Y}{\hbar^2 Y} = J(J+1) = \text{sabit} \quad (3.14)$$

şeklinde olur. Burada; J yörüngesel açısal kuantum sabitidir ve boyutsuzdur. Buna göre; Schrödinger denkleminin radyal kısmının çözümü,

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) - \frac{1}{r^2} J(J+1) \right] R = 0 \quad (3.15)$$

ve açısal kısmının çözümü ise

$$\frac{L^2 Y}{\hbar^2 Y} = J(J+1) \quad (3.16)$$

ifadesinden,

$$L^2 Y(\theta, \Phi) = \hbar^2 J(J+1) Y(\theta, \Phi)$$

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1) \quad (3.17)$$

dir. Buna göre; enerji özdeğerleri,

$$E_J = \frac{1}{2I} \hbar^2 J(J+1) \quad (3.18)$$

olur. $\bar{E}_J$ enerji terimleri; E_J enerjisi cinsinden,

$$\bar{E}_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2Ihc} \quad (3.19)$$

şeklinde yazılır. Burada $\frac{\hbar^2}{2Ihc}$, B dönme sabiti olarak tanımlanırsa,

$$\bar{E}_J = BJ(J+1) \quad (3.20)$$

olur.

Dönen moleküllerin titreşim hareketide yaptıkları gözönüne alınırsa, atomların bir katı çubuk yerine yayla birbirine bağlı olduğu düşünülebilir. Bu durumda; katı rotatör yerine, esnek rotatör yaklaşımı yapılır. Esnek rotatörde, atomları birarada tutan yay, dönme hareketiyle birlikte uzayıp kısalarak titreşim hareketide yapar. Bu durumda; iki atomlu moleküllerin dönme enerjilerini heaplama için yaklaşık yöntemler kullanmak gerekir.

4. HCl MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM VE DÖNME ENERJİLERİNİN

HESAPLANMASI

4.1 HCl MOLEKÜLÜ

HCl molekülü, H ve Cl atomlarından oluşan heteronükleer bir moleküldür. HCl 'i oluşturan H atomu sürekli bir pozitif yük, Cl atomu ise sürekli bir negatif yük taşır. Bu durumda HCl molekülü sürekli bir dipol oluşturur. Böylece molekülün dönme spektrumları elde edilir. Fakat Cl atomunun iki izotopu olmasından dolayı (Cl^{35} ve Cl^{37}), spektrum bandında spektrum çizgileri çift olur. Çünkü; titreşim hali için gerekli enerji, dönme halini de uyarır. Böylece; hem v , hem de J değişir.

İki atomlu bir molekülün eylemsizlik momenti, bu moleküle karşılık gelen ve r_e yarıçapı ile dönen indirgenmiş kütlelerin eylemsizlik momentine eşdeğerdir. H ve Cl nin atom ağırlıkları SI sisteminde, sırasıyla 1.008×10^{-3} ve 35.46×10^{-3} kg dır. Buna göre; HCl molekülünün indirgenmiş kütlesi,

$$\mu = \frac{1.008 \times 10^{-3} \times 35.46 \times 10^{-3}}{(1.008 \times 10^{-3} + 35.46 \times 10^{-3}) \times 6.02 \times 10^{23}} = 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

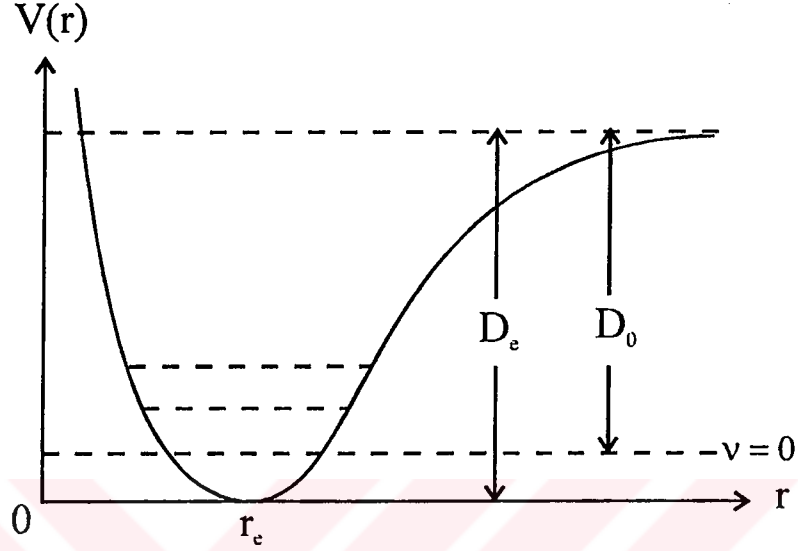
ve eylemsizlik momenti ise;

$$I = \mu r_e^2 \quad (r_e \text{ çekirdekler arası uzaklık } 1.275 \text{ Å alınırsa [16])}$$

$$\begin{aligned} I &= 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (1.275 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \\ &= 2.7 \times 10^{-47} \text{ kgm}^2 \end{aligned}$$

olur. HCl molekülünün titreşim ve dönme enerjileri bu değerler yardımıyla hesaplanır.

4.2 HCl MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI



Şekil 4.4 İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi. Burada; D_e , D_0 ve r_e sırasıyla ayrışma enerjisini, sıfır nokta enerjisini ve bağ uzunluğunu gösterir.

Şekil 4.4 de iki atomlu bir molekülün tipik potansiyel enerji eğrisi $V(r)$ görülmektedir. HCl molekülünün potansiyel enerji eğriside bu duruma uymaktadır. Bu eğrinin başlıca özelliklerini şöyle özetleyebiliriz.

a) $r \rightarrow \infty$ için $V(r)$ asimtotik olarak sabit bir değere ($V(\infty) - V(r_e) = D_e$ olacak biçimde) ulaşmak eğilimindedir.

b) $r \rightarrow 0$ için $V(r)$ sonsuza gider veya en azından çok büyük pozitif değerler almak eğilimindedir.

c) $V(r)$ nin r ye göre birinci türevi, r_e noktasında sıfır $V'(r_e) = 0$ dır.

Potansiyel enerji $V(r)$ yi $q = r - r_e$ denge konumunda olan sapmayı göstermek üzere $q = 0$ noktasında Taylor serisine açarsak,

$$V(q) = V_{q=0} + \left(\frac{dV}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots \quad (4.1)$$

olur. Bu denklemde; sağ taraftaki ilk terim (enerji, eğrinin minimumuna göre ölçüldüğünde) bir sabittir ve sıfırdır. İkinci terim de sıfırdır. Üçüncü terim ise molekülün harmonik titreşimi için ikinci dereceden potansiyel fonksiyonunu sağlar[17]. Bu terimle yetinilirse enerji düzeyleri $E(n)$, spektroskopik notasyonla $G(n) = \frac{E(n)}{hc}$ olmak üzere;

$$G(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (4.2)$$

elde edilir. Bu denklem, potansiyel kuyusunun dibine yakın bölgelerde, molekülün gerçek titreşim terimlerine ilk yaklaşımı sağlar. Bu bölgede, potansiyel eğrisi için daha iyi bir ifade, açılımındaki daha yüksek mertebeden terimleri alarak yazılabilir. Denklem (4.1) de ilk üç terimi alırsak,

$$V(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 V}{dq^4} \right)_{q=0} q^4 \quad (4.3)$$

olur. Burada;

$$a = \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 V}{dq^4} \right)_{q=0} q^4 \quad (4.4)$$

$$b = \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 \quad (4.5)$$

şeklinde tanımlanırsa, sistemin Hamiltoniyeni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 + bq^3 + aq^4 \quad (4.6)$$

olur. Hamiltoniyeni,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \quad (4.7)$$

$$H' = bq^3 + aq^4 \quad (4.8)$$

şeklinde iki kısım olarak

$$H = H_0 + H' \quad (4.9)$$

yazabiliriz. Burada; H' pertürbasyon Hamiltoniyenidir. Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisini kullanarak E_n enerjileri,

$$E_n = E_n^{(0)} + W_{nn} + \sum_{\substack{i=n \\ i \neq n}} \frac{|W_{ni}|}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (4.10)$$

ifadesinden hesaplanır. Burada; 1. terim, pertürbe olmamış sistemin enerjisini, 2. terim, enerjiye birinci dereceden katkısı, 3. terim ise 2. ve daha yüksek dereceden katkısı gösterir[14].

Enerjideki, 1. dereceden katkının hesaplanması için:

$$W_{nn} = \langle n | bq^3 | n \rangle + \langle n | aq^4 | n \rangle \quad (4.11)$$

matris elemanlarını hesaplamamız gerekir. Burada $\langle n | bq^3 | n \rangle = 0$ olduğundan,

$$W_{nn} = \langle n | aq^4 | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{(0)}(q) [aq^4] \psi_n^{(0)}(q) dq \quad (4.12)$$

olur. Bu denklemde q nun matris elemanları kullanılırsa, $(q^4)_{n,n}$ matris elemanları,

$$(q^4)_{n,n} = \sum_k (q^2)_{n,k} (q^2)_{k,n} \quad (4.13)$$

olarak yazılabildiğinden,

$$\langle n | q | k \rangle = q_{n,k} = \delta_{k,n+1} \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} + \delta_{k,n-1} \sqrt{\frac{n}{2\alpha}} \quad (4.14)$$

ifadesi kullanılarak, (q^2) nin sıfırdan farklı matris elemanları,

$$\begin{aligned}
 (q^2)_{n,n-2} &= \langle n|q|k \rangle \langle k|q|n-2 \rangle \\
 &= \left\{ \delta_{k,n+1} \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} + \delta_{k,n-1} \sqrt{\frac{n}{2\alpha}} \right\} \left\{ \delta_{n-2,k+1} \sqrt{\frac{k+1}{2\alpha}} + \delta_{n-2,k-1} \sqrt{\frac{k}{2\alpha}} \right\} \\
 &= \frac{\sqrt{n(n-1)}}{2\alpha}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned}
 (q^2)_{n,n+2} &= \langle n|q^2|n+2 \rangle = \langle n|q|k \rangle \langle k|q|n+2 \rangle \\
 &= \left\{ \delta_{k,n+1} \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} + \delta_{k,n-1} \sqrt{\frac{n}{2\alpha}} \right\} \left\{ \delta_{n+2,k+1} \sqrt{\frac{k+1}{2\alpha}} + \delta_{n+2,k-1} \sqrt{\frac{k}{2\alpha}} \right\} \\
 &= \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{2\alpha}
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
 (q^2)_{n,n} &= \langle n|q^2|n \rangle = \langle n|q|k \rangle \langle k|q|n \rangle \\
 &= \left(\delta_{k,n+1} \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} + \delta_{k,n-1} \sqrt{\frac{n}{2\alpha}} \right) \left(\delta_{n,k+1} \sqrt{\frac{k+1}{2\alpha}} + \delta_{n,k-1} \sqrt{\frac{k}{2\alpha}} \right) \\
 &= \frac{2n+1}{2\alpha}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

elde edilir. Bu terimlerin toplamından;

$$\begin{aligned}
 (q^4)_{n,n} &= \langle n|q^2|n-2 \rangle^2 + \langle n|q^2|n+2 \rangle^2 + \langle n|q^2|n \rangle^2 \\
 &= \left[\frac{\sqrt{n(n-1)}}{2\alpha} \right]^2 + \left[\frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{2\alpha} \right]^2 + \left[\frac{2n+1}{2\alpha} \right]^2 \\
 &= \frac{3n^2 + 3n + (1/2)}{2\alpha^2}
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

bulunur.

Böylece; 1. düzeltme terimi olan, (4.12) denklemi

$$W_{n,n} = E_n^{(1)} = \frac{3a}{2\alpha^2} \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.19)$$

olur.

Enerjideki, 2. dereceden katkının hesaplanması için:

$E_n^{(2)}$ ikinci dereceden katkısı, $\sum_m \frac{\langle m|H'|n \rangle^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$ ifadesi verir. Bu ifade; açık bir

şekilde yazılırsa,

$$E_n^{(2)} = \frac{\langle n|bq^3|m \rangle \langle m|bq^3|n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (4.20)$$

Burada;

$$\langle n|q^3|m \rangle = \langle n|q^2|k \rangle \langle k|q|m \rangle \quad (4.21)$$

olarak yazılırsa,

$$\begin{aligned} \langle n|q^3|m \rangle &= \left\{ \delta_{k,k+2} \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{2\alpha} + \delta_{k,n} \frac{2n+1}{2\alpha} + \delta_{k,n-2} \frac{\sqrt{n(n-2)}}{2\alpha} \right\} \left\{ \delta_{m,k+1} \sqrt{\frac{k+1}{2\alpha}} + \delta_{m,k-1} \sqrt{\frac{k}{2\alpha}} \right\} \\ &= \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}}{2\alpha\sqrt{2\alpha}} \delta_{m,n+3} + \frac{\sqrt{n(n-1)(n-2)}}{2\alpha\sqrt{2\alpha}} \delta_{m,n-3} + \frac{3n\sqrt{n}}{2\alpha\sqrt{2\alpha}} \delta_{m,n-1} + \frac{3\sqrt{(n+1)^3}}{2\alpha\sqrt{2\alpha}} \delta_{m,n+1} \end{aligned}$$

elde edilir. Bu durumda;

$$E_n^{(2)} = -\frac{15b^2}{4\alpha^3} \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) \quad (4.22)$$

elde edilir. E_n enerjileri ise;

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \quad (4.23)$$

ifadesinde; $E_n^{(0)}$, $E_n^{(1)}$ ve $E_n^{(2)}$ değerleri yerlerine yazılırsa,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \left(\frac{3a}{2\alpha^2} - \frac{15b^2}{4\alpha^3}\right) \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{3a}{8\alpha^2} - \frac{7b^2}{16\alpha^3} \quad (4.24)$$

olarak bulunur. Bu denklemde; son iki terim çok küçük olduğundan ihmal edilirse,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \left(\frac{3a}{2\alpha^2} - \frac{15b^2}{4\alpha^3}\right) \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4.25)$$

olur. Bu denklemde; $\frac{\hbar \omega}{hc} = \bar{\omega}_e$, $\left(\frac{3a}{2\alpha^2} - \frac{15b^2}{4\alpha^3}\right) \div hc = \bar{\omega}_e \bar{x}_e$ ve $n = v$ kısaltmaları yapılarak, $G(v)$ enerji terimi,

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e \bar{x}_e \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (4.26)$$

elde edilir. Burada; $\bar{\omega}_e$ ve $\bar{\omega}_e \bar{x}_e$ terimleri sırasıyla titreşim ve anharmoniklikten sapma terimini gösterir.

$v = 0$ için, sıfır nokta enerji terimi

$$G(0) = \frac{1}{2} \bar{\omega}_e - \frac{1}{4} \bar{\omega}_e \bar{x}_e \quad (4.27)$$

olur. Enerji terimleri arasındaki fark,

$$G(v) - G(0) = v \bar{\omega}_e - v(v+1) \bar{\omega}_e \bar{x}_e \quad (4.28)$$

dır. Burada; $\bar{\omega}_e$ ve $\bar{\omega}_e \bar{x}_e$ terimleri, HCl molekülünün deneysel olarak gözlenen $\bar{\omega}_e$ gözlenen değerlerinden yararlanarak amprik olarak elde edilir.

4.3 HCl MOLEKÜLÜNÜN DÖNME ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

İki atomlu HCl molekülünün dönerken titreşim hareketide yaptığı gözönüne alınırsa, esnek rotatör yaklaşımı yapılabilir. Sistemin; T kinetik enerjisi, $T = \frac{L^2}{2\mu r^2}$ ve V potansiyel enerjisi, $V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ olduğuna göre, Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{L^2}{2\mu r^2} + \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (4.29)$$

dir.

Molekül ω açısal hızıyla dönerken, merkezci kuvvet, Şekil 3.1 de gösterilen yayı belirli gerilimde dengeler. Bu durumda; her bir kütle (H ve Cl atomları) için, merkezci kuvvet ifadeleri; $\frac{m_1 v_1^2}{r_1} = m_1 \omega^2 r_1$ ve $\frac{m_2 v_2^2}{r_2} = m_2 \omega^2 r_2$ dir. Bu ifadelerin toplamından, $k(r - r_e) = (m_1 r_1 + m_2 r_2) \omega^2$ yazılır. Sistemin indirgenmiş kütlesi, kütle merkezine göre $\mu = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{r_1 + r_2}$ dir. Böylece,

$$k(r - r_e) = \mu \omega^2 \quad (4.30)$$

olur. Bu ifade yardımı ile

$$r = \frac{k r_e}{k - \mu \omega^2} \quad (4.31)$$

olur. Böylece, kinetik enerji ifadesinde r yerine yazılarak,

$$\frac{L^2}{2\mu r^2} = \frac{L^2}{2\mu r_e^2} \left[1 - 2 \frac{\mu \omega^2}{k} + \frac{\mu^2 \omega^4}{k^2} \right] \quad (4.32)$$

olur. Burada; ilk terim, katı döneç için hamiltoniyen işlemcisidir ve H_0 ile gösterilir. H' pertürbasyon hamiltoniyeni olmak üzere,

$$H = H_0 + H' \quad (4.33)$$

yazılır. Bu durumda,

$$H_0 = \frac{L^2}{2\mu r_e^2} \quad (4.34)$$

$$H' = \frac{L^2}{2\mu r_e^2} \left(-2 \frac{\mu \omega^2}{k} + \frac{\mu^2 \omega^4}{k^2} \right) + \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (4.35)$$

dir. Katı rotatörün klasik açısal momentum bağıntısından,

$$\omega = \frac{L_c}{\mu r_e^2} \quad (4.36)$$

olur. Bu denklem, (4.30) denkleminde yazılarak,

$$\frac{1}{2} k (r - r_e)^2 = \frac{L_c^4}{2k\mu^2 r_e^8} r^2 \quad (4.37)$$

elde edilir. Küçük salınımlar için; $r \cong r_e$ olacağından, $\frac{r^2}{r_e^8} \cong \frac{1}{r_e^6}$ yazılabilir. Ayrıca, L_c^2

yerine L^2 yazılırsa,

$$\frac{1}{2} k (r - r_e)^2 = \frac{L^4}{2k\mu^2 r_e^6} \quad (4.38)$$

olur. Bu denklem ile (4.36) denklemini, (4.35) denkleminde yerine yazılırsa, H' pertürbasyon Hamiltoniyeni

$$H' = -\frac{L^4}{2\mu^2 k r_e^6} + \frac{L^6}{2\mu^3 k^2 r_e^{10}} \quad (4.39)$$

şekline gelir. İkinci terimden gelen katkı çok küçük olduğundan ihmal edilirse,

$$H' = -\frac{L^4}{2\mu^2 k r_e^6} \quad (4.40)$$

yazılır. Enerjideki birinci dereceden katkı,

$$E(J)' = -\frac{\hbar^4}{2\mu^2 k r_e^6} J^2(J+1)^2 \quad (4.41)$$

yazılır.

$$E_J = E_J^{(0)} + E_J' \quad (4.42)$$

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k r_e^6} J^2(J+1)^2 \quad (4.43)$$

elde edilir. $F(J) = \frac{E(J)}{hc}$ kullanılarak

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (4.44)$$

olur. Burada; B dönme sabiti ve D merkezkaç yumulma katsayısıdır.

J den (J+1) seviyesine geçişteki gerekli enerji,

$$F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad (4.45)$$

dir. Buradaki B ve D katsayıları HCl molekülünün deneysel olarak bulunan, $\bar{V}_{\text{gözlenen}}$ değerlerden yararlanarak amprik olarak elde edilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

HCl molekülünün titreşim enerjileri için, enerji terimi bağıntısı, (4.26) bağıntısına göre $G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\bar{\omega}_e\bar{x}_e$ (cm^{-1}) dir. Bu bağıntı yardımıyla, $\nu = 0$ taban durumu ile herhangi bir $\nu \neq 0$ durumu için enerji terimleri arasındaki fark, $G(\nu) - G(0) = \nu\bar{\omega}_e - \nu(\nu+1)\bar{\omega}_e\bar{x}_e$ olur. Burada; $\bar{\omega}_e$ ve $\bar{\omega}_e\bar{x}_e$ terimleri deneysel $\bar{\nu}$ gözlenen değerlerden yararlanarak ampirik olarak elde edilir. Farklı iki geçiş için, $\bar{\nu}$ gözlenen değerleri alınarak (4.28) denklemi yardımıyla yapılan hesaplar sonucu $\bar{\omega}_e$ ve $\bar{\omega}_e\bar{x}_e$ ampirik değerleri sırasıyla 2989.8 cm^{-1} ve 51.9 cm^{-1} elde edildi. Bu değerler kullanılarak, diğer geçişler için hesaplanan geçiş enerjileri Tablo 5.1 de gösterilmiştir. Tablo 5.1 de görüleceği gibi, düşük geçişler için, harmonik olmayan osilatör modeli kullanılarak elde edilen değerler ile gözlenen değerler birbirine çok yakındır. Harmonik osilatör modeli kullanılarak bulunan değerler ile gözlenen değerler karşılaştırıldığında, geçişler arttıkça uyumsuzluğun giderek arttığı görülmektedir. Harmonik osilatör modeli kullanılarak elde edilen değerler ile harmonik olmayan osilatör modeli kullanılarak elde edilen değerler (bu çalışmada bulunan değerler ile Ref.[11] ve Ref.[18,19] da verilen değerler) karşılaştırıldığında; yine, geçişler arttıkça uyumsuzluğun arttığı görülmektedir. Harmonik olmayan osilatör modelinde ise, bulunan sonuçların uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 5.1 HCl nin titreşim geçiş enerjileri

Geçişler	$\bar{\nu}_{\text{gözlenen}} [11]$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{hesaplanan}} (\text{cm}^{-1})$			
		Harmonik Osilatör	Harmonik Olmayan Osilatör		
		Bu çalışmada bulunan	Bu çalışmada bulunan	Ref. [11]	Ref. [18,19]
0→1	2885.9	2782.46	2885.62	2885.82	2885.97
0→2	5668.0	5564.92	5667.96	5668.04	5667.98
0→3	8347.0	8347.38	8347.03	8347.01	8346.78
0→4	10923.1	11129.84	10922.82	10923.05	10922.83
0→5	13396.5	13912.30	13395.33	13396.51	13396.33

Bazı çalışmalarda $(v+1/2)$ nin kuvvet serisi şeklinde yazılan enerji terimleri, $\bar{\omega}_e \bar{y}_e$, $\bar{\omega}_e \bar{z}_e$ gibi terimlerde ilave edilerek bulunan sonuçlar, Tablo 5.2 de gösterilmiştir. Tablo 5.2 de harmonik olmayan osilatör modeli kullanılarak elde edilen Ref.[11] ve Ref.[18,19] değerleri (enerji terimlerine; Ref. [11] de $\bar{\omega}_e \bar{y}_e$ teriminin, Ref.[18,19] da ise $\bar{\omega}_e \bar{y}_e$, $\bar{\omega}_e \bar{z}_e$ terimlerinin katkıları ile), bu çalışmada elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında $\bar{\omega}_e$ değerlerinin uyumlu olduğu, fakat $\bar{\omega}_e \bar{x}_e$ teriminin biraz farklı olduğu görülmektedir. $(v+1/2)$ nin kuvvet serisi şeklinde yazılan enerji terimlerinin katkısı daha yüksek geçişlerde önem kazanmaktadır.

Tablo 5.2 HCl için bazı spektroskopik terimlerin hesaplanan ve literatürdeki değerleri.

Spektroskopik terimler	Bu çalışmada bulunan (cm^{-1})	Literatürdeki değerler (cm^{-1})	
		Ref.[11]	Ref.[18,19]
$\bar{\omega}_e$	2988.9	2989.74	2990.9463
$\bar{\omega}_e \bar{x}_e$	51.639	52.05	52.8186
$\bar{\omega}_e \bar{y}_e$	—	0.056	0.22437
$\bar{\omega}_e \bar{z}_e$	—	—	-0.01218

HCl molekülünün dönme enerjileri için, J den $(J+1)$ seviyesine geçişteki gerekli enerji terimi bağıntısı, (4.45) bağıntısına göre $\Delta F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \text{ cm}^{-1}$ dir. Buradaki; B ve D katsayıları, deneysel gözlenen değerlerinden yararlanılarak ampirik olarak elde edilir. Seviyeler arasındaki farklı iki geçiş için gözlenen enerji değerleri Tablo 5.3 ten alınarak, (4.45) denklemini yardımıyla yapılan hesaplar sonucu, $B = 10.40 \text{ cm}^{-1}$ ve $D = 4.33 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ampirik değerleri elde edildi. Bu değerler kullanılarak, $\bar{\nu}$ hesaplanan değerleri Tablo 5.3 te gösterilmiştir. Tablo 5.3 te, katı rotatör modeli kullanılarak elde edilen değerler ile gözlenen değerler karşılaştırıldığında, geçişler arttıkça uyumsuzluğun yavaş yavaş arttığı, buna karşın esnek rotatör modeli kullanılarak elde edilen değerler ile gözlenen değerler karşılaştırıldığında ise bu değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3 HCl nin dönme geçiş enerjileri.

Geçişler	$\bar{\nu}_{\text{gözlenen}} [11]$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{hesaplanan}} (\text{cm}^{-1})$		
		Katı Rotatör	Esnek Rotatör	
		Bu çalışmada bulunan	Bu çalışmada bulunan	Ref. [11]
0→1	-----	20.68	20.78	20.79
1→2	-----	41.36	41.46	41.57
2→3	-----	62.04	61.93	62.33
3→4	83.03	82.72	83.08	83.06
4→5	104.10	103.40	103.78	103.75
5→6	124.30	124.08	124.42	124.39
6→7	145.03	144.76	145.00	144.98
7→8	165.51	165.44	165.51	165.50
8→9	185.86	186.12	185.93	185.94
9→10	206.38	206.80	206.26	206.30
10→11	226.50	227.48	226.49	226.55

Yaklaşım yöntemlerinde daha çok terim alınarak CO gibi, değişik iki atomlu moleküllerin dönme-titreşim enerjilerinin hesaplanması gelecekteki çalışmalarımızın içerisinde önemli bir yer alacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Heitler and London, 1927, Zeits.f.Physik 44, 555
- [2] Tunalı N.K. ve Özkan S., 1993, Anorganik Kimya
- [3] Morse P.M., 1929, Phys.Rev., 34, 57
- [4] Rydberg R., 1931, Z.Phys., 73, 376
- [5] Dunham J.L., 1932, Phys.Rev., 41, 721
- [6] Huffaker J.N. and Dwivedi P.H., 1975, J.Math.Phys., 16, 862
- [7] Fernandez F.M. and Castro E.A., 1982, J.Chem.Phys.(a), 76, 525;
Fernandez F.M. and Castro E.A., 1982, J.Mol.Spectrosc.(b), 94, 28
- [8] Makarewicz J., 1991, J.Phys.(B): At.Mol.Opt.Phys., 24, 383
- [9] Fernandez F.M., 1992, J.Phys.(B): At.Mol.Opt.Phys., 25, 1375 -1384
- [10] Barrow M.G., 1962, Introduction to Molecular Spectroscopy
- [11] Herzberg G., 1950, Molecular Spectra and Molecular Structure
- [12] Born M. and Oppenheimer R., 1927, Ann.Phys., 84, 457
- [13] Arya A.P., 1990, Introduction to Classical Mechanics
- [14] Fock V.A., 1978, Fundamentals of Quantum Mechanics
- [15] Schiff I.L., 1955, Quantum Mechanics
- [16] Şenvar C., 1982, Fizikokimya Cilt 5, Atom, Molekül ve Çekirdek
- [17] King W.G., 1964, Spectroscopy and Molecular Structure
- [18] Huber K.P. and Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, IV,
Constants of Diatomic Molecules. pp 284 - 287 (Van Nostrand Reinhold, New
York, 1979)
- [19] Cohen E.R. and Taylor B.N., 1991, Phys. Today 44 (No:8) 9;
Szabo A. and Ostlund N.S. (McGraw - Hill, New York, 1989) Modern Quantum
Chemistry
- [20] Köksal F. ve Gümüş H., 1989, Atom ve Molekül Fiziği

ÖZGEÇMİŞ

02.Ocak.1970 yılında Çayırılı'da doğdum. İlk öğrenimimi 1977-1981 yılları arasında Gürsel İlkokulu, orta öğrenimimi 1981-1987 yılları arasında Şişli 50.Yıl Çağlayan Lisesinde tamamladım. 1988 yılında kazandığım Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Fizik bölümünden 1992 yılında mezun oldum. İki yıl sonra Yıldız Teknik Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi, Fizik bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. Halen aynı kuruluştaki çalışmaya devam etmekteyim.